

Universidad de Zaragoza

Facultad de Ciencias

Grado en Química

2014-2019

**DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES
PARA LA DESHIDROGENACIÓN DE ÁCIDO
FÓRMICO**

Trabajo realizado por:

Pablo Falces Martínez

Director: Manuel Iglesias Alonso

Co-director: Ramón Macías Maza

Índice

1. Introducción	5
2. Objetivos y Planteamiento	7
3. Resultados y Discusión	8
3.1. Reacción de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ con 8-aminoquinolina	8
3.2. Reacción del $\text{Co}(\text{py}_4)\text{Cl}_2$ con $\text{CsSB}_9\text{H}_{12}$	13
3.3. Pruebas Catalíticas.....	16
4. Parte Experimental.....	17
4.1. Consideraciones generales	17
4.2. Reacción del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ con 8-aminoquinolina	17
4.3. Reacción del $\text{Co}(\text{py}_4)\text{Cl}_2$ con $\text{CsSB}_9\text{H}_{12}$	20
4.4. Pruebas Catalíticas.....	21
5. Conclusiones	24
6. Bibliografía	25
7. Anexos	26
7.1. Espectros de la reacción del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ con 8-aminoquinolina ...	26
7.2. Espectros de la reacción del $\text{Co}(\text{py}_4)\text{Cl}_2$ con $\text{CsSB}_9\text{H}_{12}$	33

Resumen

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de varios complejos de Co(II) con el ligando orgánico 8-aminoquinolina y con el anión 6-*aracno*-tiadecaborano. Las reacciones se han llevado a cabo utilizando diferentes estequiometrias. El ligando 8-aminoquinolina fue elegido por su capacidad de formar complejos de Co(II). El ligando poliédrico de boro se seleccionó en base a su química de coordinación con elementos de la serie de transición como rodio e iridio.

Se han aislado una serie de productos que han sido estudiados por espectrometría de IR, espectrometría de masas y espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear. Los resultados obtenidos han servido para caracterizar de forma preliminar varios complejos de cobalto cuyas fórmulas propuestas son $[\text{Co}(\text{8-aq})_2](\text{NO}_3)_2$ y $[\text{Co}(\text{py})_4][\text{SB}_9\text{H}_{10}]_2$.

La actividad catalítica de estos compuestos en la deshidrogenación de ácido fórmico se ha estudiado midiendo la variación de presión en un reactor cerrado, en función del tiempo. Los resultados demostraron que ninguno de los compuestos aislados en las reacciones entre cobalto(II) y los ligandos 8-aminoquinolina y 6-*aracno*-tiadecaborano catalizan dicha reacción en las condiciones estudiadas. Además, se ha estudiado la capacidad catalítica de una serie de complejos de cobalto ya conocidos, y de unos rodatiaboranos que habían sido preparados tiempo atrás por los tutores.

Abstract

We have studied the synthesis of some Co(II) complexes with the organic ligand 8-aminoquinoline and with the 6-*aracno*-thiadecaborane anion. These reactions have been carried out with different stoichiometries. 8-aminoquinoline ligand was chosen because of its capacity for producing Co(II) complexes. The polyhedral boron ligand was selected because of its coordination with transition elements like rhodium and iridium.

We have isolated a range of products that have been studied by IR spectrometry, mass spectrometry and RMN spectrometry. The results obtained have served to characterize in preliminary way several cobalt complexes, which were $[\text{Co}(\text{8-aq})_2](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Co}(\text{py})_4][\text{SB}_9\text{H}_{10}]_2$.

The catalytic capacity of these complexes in the dehydrogenation of formic acid has been studied by measuring the pressure variation in a closed reactor. The results showed that none of the complexes produced in this study catalyze the reaction under the studied conditions. Moreover, we have studied the catalytic capacity of several cobalt complexes already known, and some rhodium complexes that had been prepared years ago by the teachers.

Abreviaturas

g	Gramos
mL	Mililitros
mmol	Milimoles
μ L	Microlitro
cm	Centímetros
ppm	Partes por millón
Hz	Hercios
MHz	Megahercios
°C	Grados Centígrados
aq	8-aminoquinolina
PPh ₃	Trifenilfosfina
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CD ₂ Cl ₂	Diclorometano deuterado
Py	Piridina
PCP	1,3-bis(2-(difenilfosfanil) etil)-2-metilenimidazolina
COD	1,5-ciclooctadieno
P-N	2-((di-tbutilfosfino)metil)piridina
NBD	Norbornadieno
acac	Acetilacetona
PP ₃	tris[(2-difenilfosfino)etilfosfina
L3	1,5-diphenyl-3,7-bis(diphenylphosphino)propyl-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane
IR	Espectroscopia Infrarroja
ATR	Attenuated total reflection
ESI	Electrospray ionization
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de protón
¹¹ B-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de boro
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
s	Singlete
d	Doblete
t	Triplete
m	Multiplete
dd	Doblete de dobletes

1. Introducción

Ante la posible escasez de recursos naturales y el incremento de la contaminación, la química debe ayudar a buscar soluciones. En esto se centra la Química Verde, que busca la reducción del consumo de reactivos y de energía en los procesos químicos, intentando generar la mínima cantidad posible de residuos. En este sentido, las reacciones catalíticas son muy importantes para la Química Sostenible, ya que generan una cantidad muy reducida de residuos y se forma una menor cantidad de productos secundarios en comparación con las reacciones sin catalizar.

Si tenemos en cuenta el crecimiento del consumo de energía, está claro que necesitamos buscar fuentes de energía que sean una alternativa a los combustibles fósiles, reduciendo así la huella de carbono en nuestro planeta y aliviando el impacto medioambiental del consumo masivo de este tipo de combustibles.¹

Una alternativa a dichos combustibles es el uso de compuestos químicos como el hidrógeno, que almacena la energía en el enlace H–H y además no produce dióxido de carbono en la reacción de combustión. Su uso en celdas de combustible abre nuevas oportunidades para el transporte, vivienda, industria, etc.²

El ácido fórmico es una forma atractiva de almacenar químicamente hidrógeno, ya que este ácido puede producir hidrógeno y dióxido de carbono mediante su descomposición catalítica. En este sentido, en los últimos años se ha producido un aumento importante en el número de complejos de metales de transición que catalizan esta reacción. Entre estos complejos podemos encontrar catalizadores de iridio como $[\text{Ir}(\text{PCP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ ³ el cual ha sido estudiado y sintetizado por el grupo de investigación de los tutores, $[\text{Ir}(\text{P-N})(\text{COD})]$ ⁴, y catalizadores de hierro como $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]^+$ entre otros.⁵ Cabe mencionar que estos catalizadores de hierro solamente son funcionales en disolventes orgánicos.

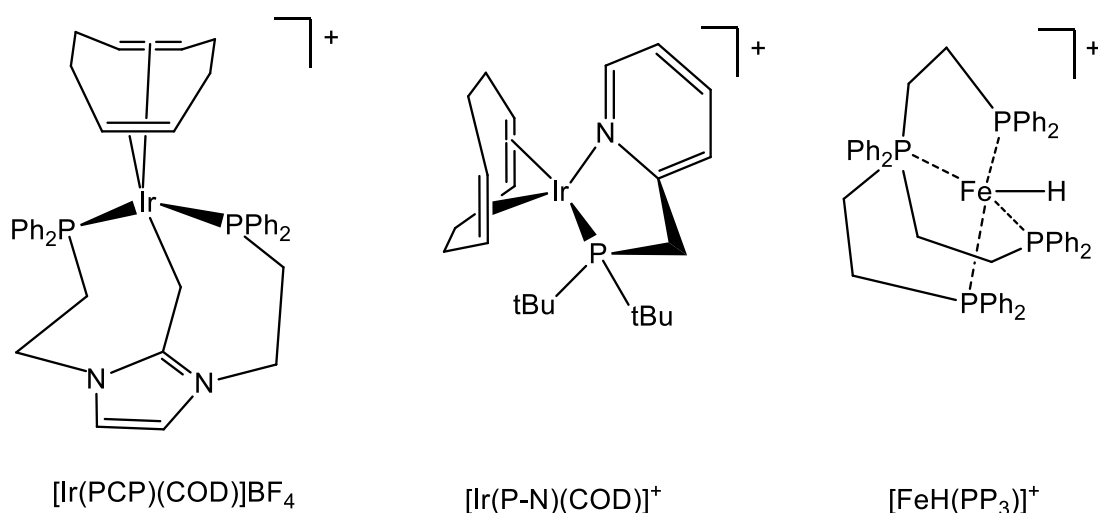


Figura 1 Complejos que catalizan la deshidrogenación de ácido fórmico.

El ácido fórmico como reactivo para la producción de hidrógeno otorga ventajas frente a otros portadores de hidrógeno, los cuales se han propuesto como una alternativa para evitar problemas asociados al almacenaje de H_2 , como las altas presiones. Algunas de las ventajas son: i) la deshidrogenación de ácido fórmico da lugar a una mezcla CO_2/H_2 con niveles de CO habitualmente inferiores a 10 ppm, pudiendo así ser empleado en las celdas de combustible de hidrógeno; ii) el ácido fórmico es menos tóxico que otros portadores de hidrógeno como amoníaco o metanol; iii) La densidad de energía (densidad volumétrica y gravimétrica) del ácido fórmico es mayor que la del H_2 comprimido y presenta menos problemas para su transporte por ser un líquido (a temperatura ambiente y presión atmosférica).³

La hidrogenación del CO_2 obtenido como subproducto regenera el $HCOOH$, dando lugar a un ciclo sin emisiones netas de CO_2 . El desarrollo de esta tecnología requiere procesos eficientes de hidrogenación de CO_2 y deshidrogenación de $HCOOH$ (Figura 2).

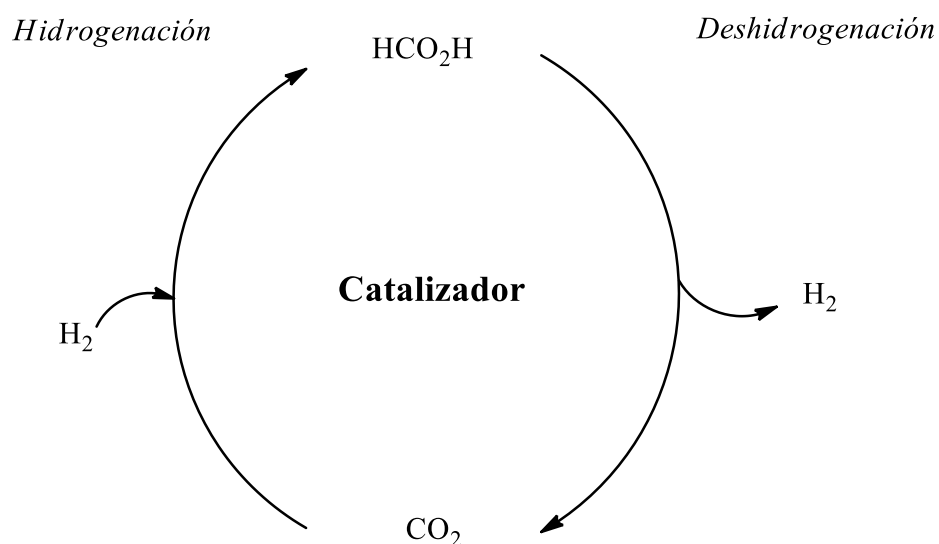


Figura 2 Ciclo de hidrogenación/deshidrogenación del ácido fórmico.

Como ejemplos de complejos de metales de transición que catalizan la hidrogenación podemos nombrar complejos de cobalto(I) como $[Co(L3)(CH_3CN)]BF_4$,⁶ complejos de cobalto(III) como $Co(acac)_3/Triphos$,⁷ y complejos de rodio como $[Rh(NBD)(PMe_2Ph)_2]BF_4$.⁸

Nos hemos centrado en el estudio de la síntesis de compuestos de $Co(II)$ debido a que es más abundante en la corteza terrestre, barato y disponible que los metales preciosos como Ir y Ru, que son los que mejores resultados han dado en este tipo de reacciones. Además, hasta ahora, no se ha publicado ningún trabajo de cobalto en la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico.

2. Objetivos y Planteamiento

El objetivo general de este trabajo es la síntesis y caracterización de catalizadores de cobalto capaces de llevar a cabo la deshidrogenación de ácido fórmico.

Los objetivos específicos de este trabajo son:

- Síntesis y caracterización de complejos de Co(II) con el ligando 8-aminoquinolina y con la sal de cesio del tiaborano aniónico, $[\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$.
- Pruebas de la capacidad catalítica de los compuestos preparados en la deshidrogenación de ácido fórmico.

3. Resultados y Discusión

3.1. Reacción de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ con 8-aminoquinolina

Hemos estudiado la reacción entre el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ y la 8-aminoquinolina con tres estequiometrías metal / ligando: 1:1, 1:2 y 1:3.

Todas las reacciones se realizaron de manera análoga. En un tubo Schlenk a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón se disolvieron tanto la sal de cobalto como el ligando en etanol, manteniéndose la agitación durante aproximadamente 15 minutos. Cabe destacar que para la relación 1:1 se disolvió en etanol primero la sal de cobalto y, posteriormente, se adicionó la 8-aminoquinolina lentamente. Alternativamente, para la estequiometría 1:3 se operó de forma opuesta, primero se introdujo el ligando con etanol como disolvente y a continuación se adicionó el nitrato de cobalto(II).

Nada más adicionar ambos reactivos se produjo un cambio de coloración en las 4 reacciones realizadas. En la reacción con estequiometría 1:1 se pasó de un color rojo intenso a naranja; en la 1:2 de rojo intenso a amarillo; y en la 1:3 la mezcla de reacción cambió de color amarillento a marrón oscuro.

Transcurrido el tiempo de reacción, y al no haber más cambios en la coloración, la suspensión resultante se filtró a vacío obteniéndose un sólido, que se lavó con pequeñas cantidades de etanol en todos los casos, y una disolución que, tras una semana de reposo, fue evaporada bajo presión reducida. Para la estequiometría 1:1 se obtuvo un precipitado de color naranja al cual nos referiremos en las secciones siguientes de este trabajo como producto **1**.

El precipitado obtenido de la reacción con estequiometría 1:2 fue de color naranja (producto **2**). La disolución, de color amarillo oscuro, tras ser evaporada en el rotavapor, dio como resultado un sólido naranja claro (producto **3**). La realización de esta reacción mayor escala dio lugar a la formación de un precipitado naranja (producto **4**), mientras que el filtrado amarillento se evaporó para dar un sólido marrón oscuro (producto **5**).

Para la última estequiometría, el precipitado obtenido fue de coloración marrón (producto **6**) y la disolución de color marrón oscuro, que tras siete días cambió a color negro. Tras evaporación a presión reducida se obtuvo un sólido marrón oscuro (producto **7**).

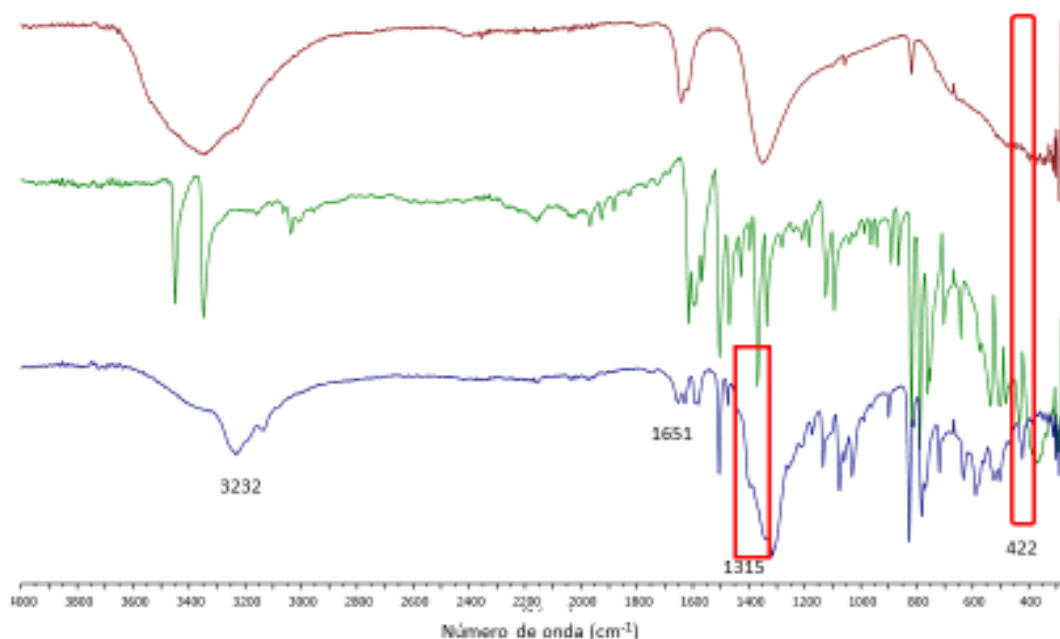


Figura 3 Espectro IR del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, 8-aminoquinolina y **1**.

Todos estos sólidos fueron estudiados por espectroscopía IR. El espectro marcado en rojo (Figura 3) corresponde a la sal de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, donde se puede apreciar una banda ancha en torno a 3350 cm^{-1} característica de la vibración de tensión del enlace O-H de las moléculas de agua. Por otro lado, la banda de 1351 cm^{-1} es debida a la vibración de tensión del enlace O-N=O.

El espectro verde es el de la 8-aminoquinolina donde claramente se observan dos bandas agudas a 3449 y a 3384 cm^{-1} que se pueden asignar la vibración de tensión de los enlaces N-H del grupo amina. En el espectro también se puede observar una banda a 1600 cm^{-1} debida a la vibración de deformación del enlace N-H.

En el espectro de **1**, podemos observar que las bandas agudas de la amina libre, 8-aminoquinolina, han desaparecido formándose una banda muy ancha sobre 3232 cm^{-1} ; además, el espectro muestra una banda de vibración a 1600 cm^{-1} que podemos asignar a la vibración de deformación del enlace N-H. Estos resultados nos sugieren que la 8-aminoquinolina y el cobalto(II) han reaccionado y se ha formado un complejo de coordinación.

Señalar también que el espectro de **1** muestra una banda nueva, de baja intensidad, a 422 cm^{-1} que puede asignarse a la vibración de tensión del enlace Co-N.⁹ Además de ello, se ve una banda ancha sobre 1392 cm^{-1} debida a la vibración del enlace Co-NH.¹⁰ Cabe señalar que esta última banda no debe confundirse con la banda sobre 1351 cm^{-1} que, como se ha dicho anteriormente, corresponde al enlace O-N=O.

En resumen, los datos de IR del producto **1** nos indican que ha habido coordinación entre el ligando 8-aminoquinolina y el cobalto(II).

En la Figura 4 se comparan los espectros de IR de los productos **1**, **2**, **4** y **6**.

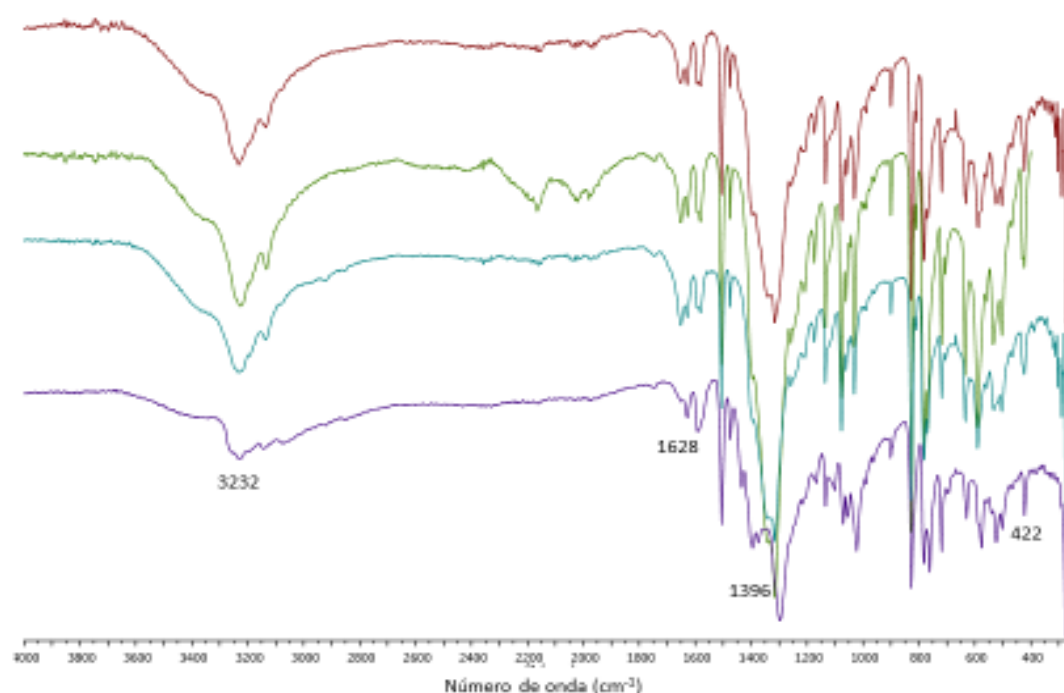


Figura 4 Espectros de IR de los productos **1**, **2**, **4** y **6** (de arriba a abajo).

No se observan diferencias significativas en las bandas características. Han desaparecido las bandas agudas del enlace N-H de la amina secundaria de la 8-aminoquinolina formándose una banda muy ancha sobre 3232 cm^{-1} , las bandas de vibración de deformación a 1628 cm^{-1} del enlace N-H, una banda ancha sobre 1396 cm^{-1} debida a la vibración del enlace Co-NH y una banda a 422 cm^{-1} de baja intensidad que puede asignarse a la vibración de tensión del enlace Co-N, como se ha explicado anteriormente en la Figura 3. Suponemos que la coordinación en los 4 productos es la misma debido la información que nos ofrece el espectro de IR.

Además, el producto **4** se estudió por RMN disuelto en agua deuterada. Tras el análisis, se añadieron unas gotas de ácido fórmico para comprobar si el complejo presentaba algún cambio. Inmediatamente después de añadir el ácido fórmico la disolución cambió de un amarillo suave a uno más intenso.

Tanto los productos **4** como **5** se estudiaron por espectrometría de masas. La Figura 5 recoge los resultados obtenidos para **4**.

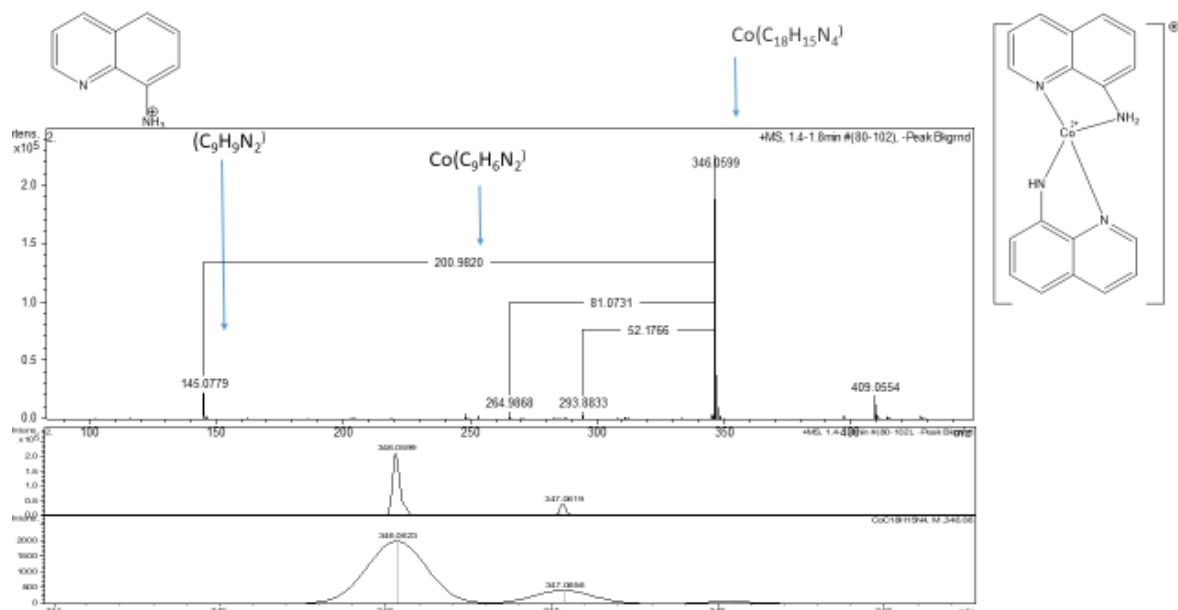


Figura 5 Espectrómetro de masas del producto 4.

Se aprecia un pico a m/z 346,059 que puede asignarse a un complejo de Co(II) con 2 ligandos 8-aminoquinolina, $[Co(C_{18}H_{14}N_4)]^+$, donde se han perdido dos átomos de hidrógeno. Como podemos ver en la Figura 5, hay una gran similitud entre la distribución isotópica del pico experimental y la distribución teórica. En el espectro también podemos ver un pico a 145,077, que puede corresponder a una unidad de 8-aminoquinolina protonada en la amina, lo que nos indica fragmentación del complejo de cobalto.

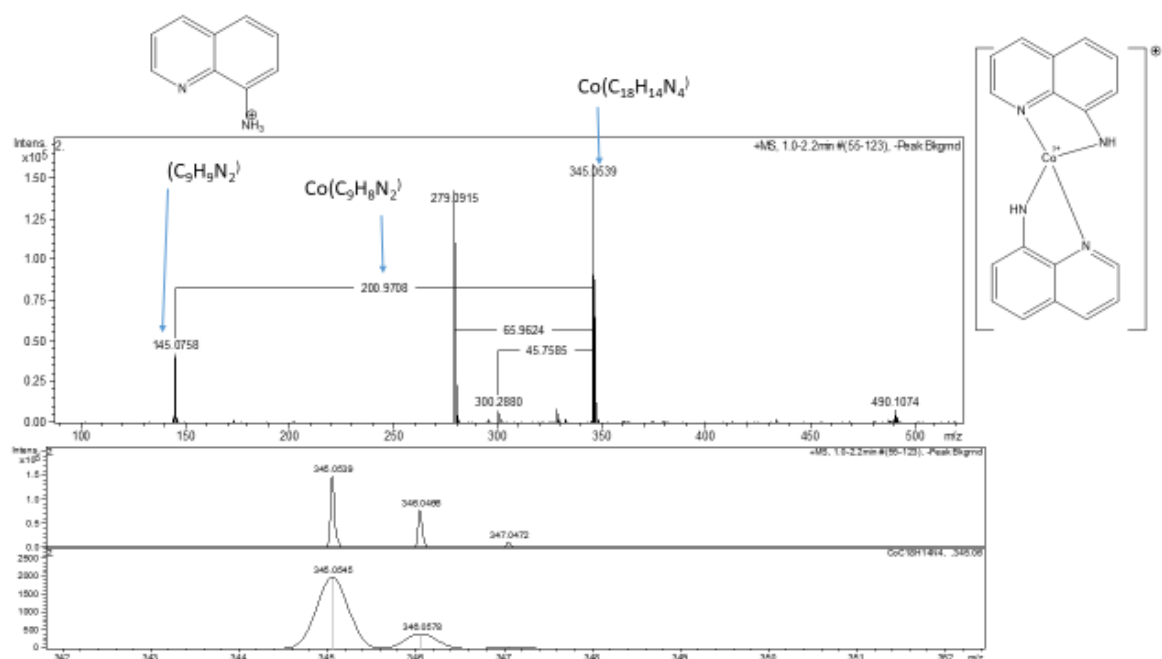


Figura 6 Espectro de masas del producto 5.

El espectro de masas para **5** es muy similar al de **4** con la única diferencia de que el pico de mayor intensidad aparece a 346,05, una unidad mayor al anterior. También se observa la similitud entre su perfil de distribución isotópica experimental con el perfil calculado. También se observa un pico a 145,077, que como en el espectro de masas de **4**, parece corresponder a una unidad de 8-aminoquinolina protonada. En el espectro de **5**, aparece una señal a 279,091 que no hemos podido identificar.

Con el propósito de obtener cristales, se empleó la técnica de difusión con varios productos obtenidos en las diferentes estequiometrías. El proceso es el siguiente: se disuelve el producto en una pequeña cantidad de disolvente y luego se le añade lentamente (para favorecer la difusión lenta) el doble de cantidad de otro disolvente inmiscible y menos denso que el anterior.

Se intentó cristalizar productos utilizando esta técnica de difusión con mezclas de disolvente agua/etanol para los productos **1** y **2**, mezcla diclorometano/pentano para el producto **3**, agua/hexano/etanol para el producto **4**, y diclorometano/hexano para el producto **7**.

3.2. Reacción del $\text{Co}(\text{py}_4)\text{Cl}_2$ con $\text{CsSB}_9\text{H}_{12}$

En un tubo Schlenk, bajo atmósfera de argón, se estudió la reacción del complejo de cobalto, $[\text{Co}(\text{py}_4)\text{Cl}_2]$, disuelto en etanol, con la sal de cesio del tiaborano aniónico, $[\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$. Al principio la disolución de $[\text{Co}(\text{py}_4)\text{Cl}_2]$ presentaba un color rosado que cambió a azul intenso nada más verter el ligando poliédrico de boro. Tras dos días de agitación, la mezcla de reacción de color azul intenso se filtró mediante una cánula. El precipitado que se obtuvo de color verde muy oscuro se caracterizó por IR; en esta memoria, a este producto se le asigna el número **9**. La disolución verde oscuro filtrada de la mezcla de reacción anterior, se evaporó dando un sólido azul oscuro, que se designa como producto **10**. Este producto se estudió por RMN en diclorometano deuterado.

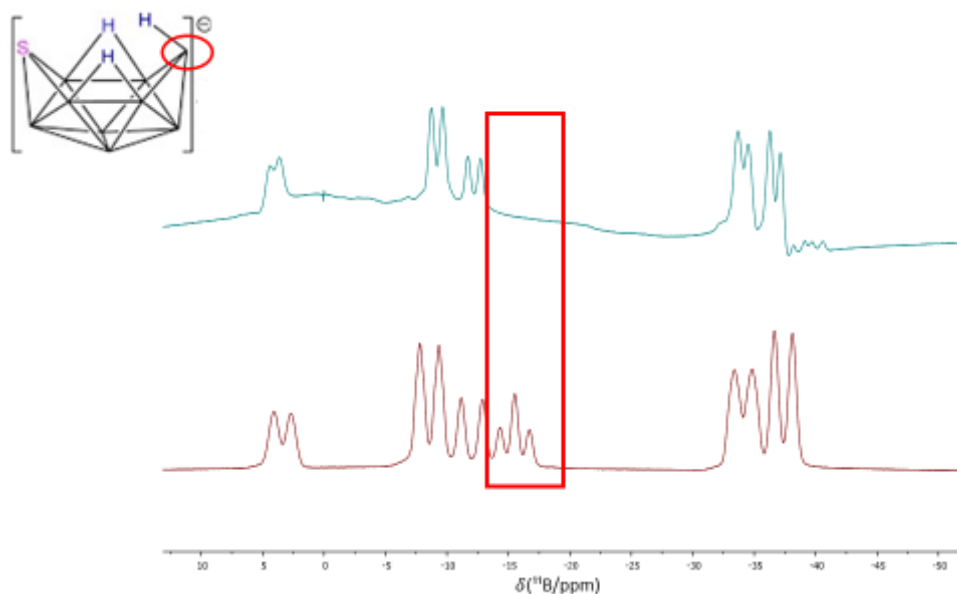


Figura 7 Espectros de RMN de ^{11}B en CD_2Cl_2 a 25°C del producto **10** (arriba en color azul) comparado con espectro del compuesto inicial, $[\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$ (abajo). En la molécula representada, cada vértice es un átomo de boro unido a un hidrógeno.

En color azul se muestra el espectro de ^{11}B acoplado al ^1H del producto **10**, y en color rojo el espectro del producto de partida $\text{CsSB}_9\text{H}_{12}$. En esta comparación podemos ver que en el espectro de ^{11}B del producto **10** ha desaparecido la señal que en el tiaborano de partida aparece a -15 ppm como un *pseudo*-triplete (señal marcada con un rectángulo rojo en la Figura 7). Esta señal se puede asignar al átomo de boro marcado en la imagen con un círculo rojo, ya que es el único boro que está unido a dos átomos de hidrógeno. Por otro lado, el resto de señales que corresponden al complejo **10** y al tiaborano de partida son muy similares.

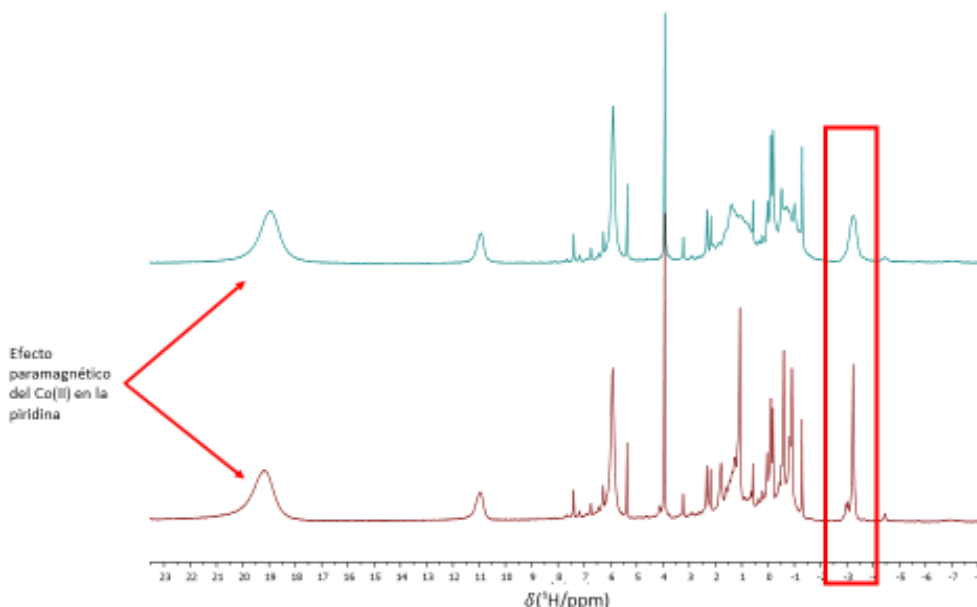


Figura 8 Espectros de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 a 25°C del producto **10** (arriba); espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ (abajo).

Comparando el espectro de ^1H RMN con el de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$, se observa (Figura 8) una señal muy ancha sobre 19 ppm que puede asignarse a los protones en la posición orto del ligando piridina, que está unido a cobalto(II). El carácter paramagnético del metal queda de manifiesto en la alta frecuencia de esta resonancia, que en la piridina libre aparece sobre +9 ppm, y en su anchura extrema de 202,71 Hz a media banda.

La parte negativa de los espectros de protón sobre -3 ppm muestra varias señales; cabe señalar que en el espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$, de color rojo, estas señales son más estrechas que en el espectro normal de ^1H (arriba). Este ensanchamiento se debe al acoplamiento entre los núcleos de protón de los átomos de hidrógeno que están directamente unidos a átomos de boro en el tiaborano, $[\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$.

Los datos de RMN comentados nos indican que el producto **10** contiene un centro de Co-piridina catiónico. Este hecho unido a los resultados de ^{11}B permiten proponer que el producto **10** es una sal que puede formularse como $[\text{Co}(\text{py})_4][\text{SB}_9\text{H}_{12}]_2$.

Sobre ese tubo de RMN donde se hallaba el producto **10**, se vertió lentamente hexano con el propósito de la obtención de cristales. Pasados 7 días había una disolución verde-azulada y un sólido negro de aspecto algo aceitoso. Ambos fueron separados obteniendo así el sólido negro aceitoso (producto **12**) y la disolución verde-azulada, que fue evaporada bajo presión reducida, obteniéndose un sólido azul claro (producto **11**). Ambos sólidos se estudiaron por RMN con diclorometano deuterado como disolvente.

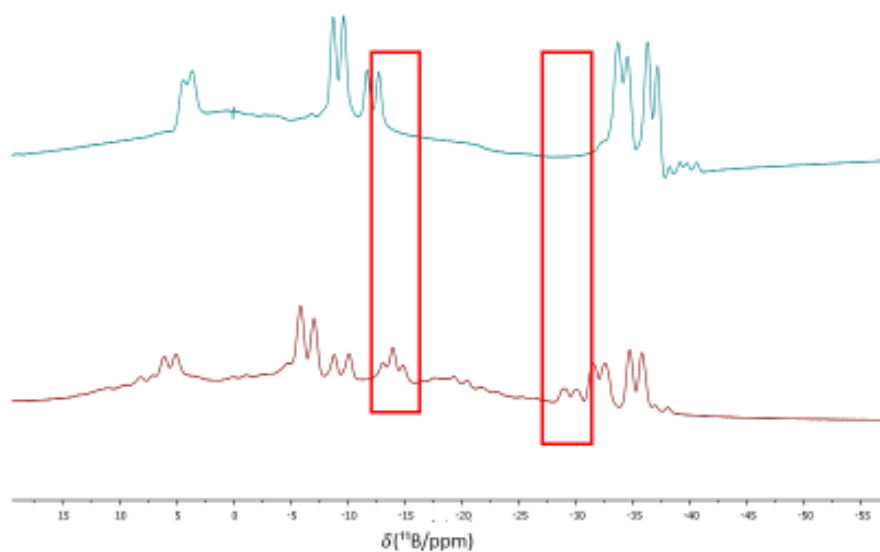


Figura 9 Espectro de RMN de ^{11}B en CDCl_3 a 25°C del producto **10** (arriba); espectro del producto **12** (abajo).

El RMN de ^{11}B del producto **12** muestra el triplete que ha desaparecido en **10**, es decir, el boro con dos átomos de hidrógeno. Además, se aprecia un nuevo doblete de poca intensidad a -30 ppm. Esto puede ser debido a que haya una mezcla de productos, o incluso podría quedar producto de partida sin reaccionar.

3.3 Pruebas Catalíticas

Mediante el sistema *Man on the Moon X102*, con su instrumentación complementaria, se estudió la reactividad, en condiciones catalíticas, del ácido fórmico con los complejos **4** y **5**. También se estudiaron complejos de cobalto conocidos como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)][\text{NO}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ y $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$; además de los rodatiaboranos $[(\text{PPh}_3)_2\text{RhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$ y $[(\text{PPh}_3)\text{CORhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$. Estos compuestos fueron estudiados puesto que son unos complejos de cobalto clásicos (preparados en prácticas Química Inorgánica II), mientras que los de rodio son compuestos previamente estudiados y preparados por los tutores, y usados con frecuencia en sus líneas de investigación.

Todas las reacciones se han realizado bajo atmósfera de argón. Inicialmente se disuelven 0,044 g (5%, 0,65 mmol) de formiato sódico en el matraz de reacción en 500 μL (13 mmol) de ácido fórmico con agitación magnética, todo ello en un baño de hielo puesto que la reacción es exotérmica. Tras enfriarse se realizan tres ciclos vacío-argón y se transfiere el matraz de reacción a un baño de aceite previamente calentado a 80 °C y se comienza a medir la presión en el ordenador.

Nada más introducirlo en el baño de aceite se observa una pequeña subida de la presión, debida al aumento de temperatura, que se estabiliza rápidamente. Una vez la presión se ha estabilizado, se introduce con una jeringa la cantidad de compuesto calculada disuelta en 20 μL de ácido fórmico. Si se produjera la deshidrogenación de ácido fórmico se debería ver un aumento de la presión debido a la formación de H_2 y de CO_2 , y los complejos utilizados serían catalizadores de esta reacción.

La actividad catalítica de los compuestos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)][\text{NO}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, $[(\text{PPh}_3)\text{CORhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$ y $[(\text{PPh}_3)_2\text{RhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$ se estudió también siguiendo este protocolo, y en los cuatro casos no se obtuvo el aumento de presión esperado, es decir, no hubo catálisis. Lo que sí se observó fueron cambios en la coloración de la disolución al añadir los compuestos. La disolución del primer compuesto de cobalto(II) cambió de incolora a un color morado; la de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ y la de $[(\text{PPh}_3)_2\text{RhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$ a un naranja muy claro; y la de $[(\text{PPh}_3)\text{CORhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$ continuó incolora.

Debido a que no se obtuvieron resultados satisfactorios y sabiendo que los compuestos eran solubles en agua, se cambió ligeramente el protocolo. Para los productos **4** y **5**, y los compuestos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$ se introdujeron directamente en el matraz de reacción con los 0,044 g de formiato sódico y se disolvió todo en 1 mL de agua. Una vez todo disuelto, se añadieron los 500 μL de ácido fórmico con agitación magnética y con baño de aceite a 80 °C. Los resultados volvieron a ser negativos, no hubo catálisis con ninguno de los compuestos evaluados. Volvieron a producirse cambios en la coloración de las disoluciones tras añadirle el ácido fórmico. Para el producto **4** cambió de incolora a amarilla; para el producto **5** de negro a amarillo oscuro; la disolución de $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$ pasó de rosa a incolora; y la de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ de incolora a amarilla.

4. Parte Experimental

4.1. Consideraciones generales

Todas las reacciones se han realizado bajo atmósfera de argón. Los disolventes empleados fueron tratados bajo atmósfera inerte. Los estudios de RMN se realizaron en espectrómetros Bruker Advance 400 MHz y 500 MHz. Los desplazamientos químicos están dados en ppm referidos a las señales residuales del disolvente deuterado (agua, diclorometano y cloroformo).

Los análisis de IR se llevaron a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer 100. Los análisis de masas se llevaron a cabo por ESI Esquire 3000+.

Preparación de compuestos

4.2. Reacción del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ con 8-aminoquinolina

Estequiometría 1:1. En un tubo Schlenk con 25 mL de etanol a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón se disolvieron 0,1 g (0,34 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$. Sobre esa suspensión rojiza se añadieron 0,049 g (0,34 mmol) de 8-aminoquinolina, cuyo resultado fue una disolución naranja un poco turbia. Al cabo de 10 minutos de agitación la disolución adquirió un color salmón y se formó un precipitado de color naranja. Se filtró la disolución a vacío y se obtuvo una disolución rojiza densa y un precipitado naranja claro (producto **1**), 0,045 g, que se caracterizó por IR. IR (ATR): ν 3232 (NH), ν 1651 y 1628 (C=C), δ 1581 (NH), 1315 (Co-NH), 422 (Co-N).

Buscando la obtención de cristales, se utilizó la técnica de difusión. Así, se preparó una disolución del producto **1** en 10 μL de agua, en un tubo de ensayo, y sobre esta se adicionaron lentamente, para favorecer la difusión lenta, 20 μL de etanol. Al cabo de 4 días se observó que el etanol había difundido en una disolución incolora y se formó un aceite anaranjado. Tras un día, la disolución rojiza cambió a un color negro, la cual se descompuso pasados siete días. Se caracterizó por IR y se observó que mayoritariamente era producto de partida.

Estequiometría 1:2. En un tubo Schlenk con 10 mL de etanol a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón se disolvieron 0,1 g (0,34 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$. Sobre esa suspensión rojiza se adicionaron 0,098 g (0,68 mmol) de 8-aminoquinolina, cuyo resultado fue una disolución amarillenta. Al cabo de 5 minutos de agitación la disolución adquirió un color más intenso. Se filtró la disolución a vacío y se obtuvo una disolución amarilla oscura y un precipitado naranja claro (producto **2**), 0,123 g el cual se caracterizó por IR. IR (ATR): ν 3231 (NH), ν 1651 y 1628 (C=C), δ 1581 (NH), 1316 (Co-NH), 423 (Co-N).

El filtrado se evaporó en el rotavapor dando lugar a un sólido de color naranja intenso (producto **3**) que se estudió por IR. IR (ATR): ν 3319 y 3078 (NH_2), ν 3048 (NH), ν 1657 y 1637 (C=C), δ 1572 (NH).

Una fracción de producto **3** fue disuelta en 10 μL de diclorometano en un tubo de ensayo, y sobre la disolución se adicionaron, lentamente, 20 μL de pentano, con el objetivo de obtener cristales. A los cuatro días, el tubo de ensayo presentaba un precipitado naranja oscuro y una disolución amarillenta la cual se extrajo y se llevó a un vial tapado con parafilm con unos agujeros para su evaporación lenta. Al cabo de 20 días se observaron mediante lupa una especie de cristales de un color naranja claro, pero que no eran realmente cristales puesto que no difractaban.

Por otra parte, una porción del producto **2** fue disuelto en 10 μL de agua en un tubo de ensayo, posteriormente se adicionaron 20 μL de etanol. Tras 20 días solo había una disolución incolora sin precipitado.

La reacción con estequiometría 1:2 se realizó también a mayor escala. Así, se añadieron 0,2 g (0,68 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ en 20 mL de etanol, en un tubo Schlenk a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón. Sobre esta suspensión rojiza se añadieron 0,198 g (1,37 mmol) de 8-aminoquinolina, cuyo resultado fue la formación de una disolución marrón-naranja con un precipitado anaranjado. Se filtró la disolución a vacío y se obtuvo un filtrado naranja oscuro y un precipitado naranja claro (producto **4**). El sólido es insoluble en diclorometano y poco soluble en agua, con ayuda de calor. El filtrado de la reacción se evaporó en el rotavapor, obteniéndose un sólido marrón oscuro (producto **5**). Ambos sólidos fueron estudiados por IR.

Producto **4**: IR (ATR): ν 3232 (NH), ν 1628 y 1591 (C=C), δ 1505 (NH), 1374 (Co-NH), 422 (Co-N). Producto **5**: IR (ATR): ν 3233 (NH), ν 1628 y 1589 (C=C), δ 1505 (NH), 1371 (Co-NH), 422 (Co-N).

En un tubo de RMN se introdujeron 10 μL del producto **4** disuelto en agua, a continuación, se añadieron lentamente otros 10 μL de hexano, y sobre ellos otros 10 μL de etanol. Pasado 1 mes la disolución cambió a un color rojo oscuro y no se formaron cristales. Por ello lo dejamos en un vial con parafilm agujereado para que se evapore lentamente. Tras 15 días el resultado fue un sólido en forma de capas negras metalizadas (producto **8**), pero no de cristales. Este producto metálico se estudió por IR. IR (ATR): ν 3165 (NH), ν 1620 y 1612 (C=C), δ 1587 (NH), 1315 (Co-NH).

Se tomó una pequeña muestra del producto **4** y en un tubo RMN se disolvió en 10 μL de agua deuterada y se caracterizó por RMN. ^1H RMN (400 MHz, D_2O) δ 12,37 (s), 8,50 (d), 8,20 – 7,52 (m), 7,19 (d), 4,71 (s), 3,50 (d), 0,99 (s). Después de esta medida, se le añadieron unas gotas de ácido fórmico al tubo de RNM y se midió dando los valores siguientes: ^1H RMN (400 MHz, D_2O) δ 9,27 – 7,81 (m), 7,45 (dd), 4,72 (s), 3,44 (d), 0,88 (s). Ese tubo de RMN se guardó sin tapón en un armario para evitar contacto con la luz, mientras que el disolvente se evaporaba con el tiempo, con el fin de obtener cristales.

Tanto el producto **4** como el **5** fueron estudiados por espectrometría de masas. Producto **4** ESI: Para $\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4)$: Teórico 346,06 y Calculado 346,06. Para $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2)$: Teórico 145,07 y Calculado 145,07.

Producto **5** ESI: Para $\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4)$: Teórico 345,05 y Calculado 345,05. Para $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2)$: Teórico 145,07 y Calculado 145,07.

Estequiometría 1:3. En primer lugar se disolvieron 0,049 g (0,34 mmol) de 8-aminoquinolina en 25 mL de etanol, en un tubo Schlenk a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón. Sobre esta disolución amarillenta se añadieron 0,1 g (0,34 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$. Al cabo de 15 minutos de agitación, se formó una disolución color marrón claro, junto con un precipitado de color marrón oscuro. Se filtró la disolución a vacío y se obtuvo una disolución marrón claro y un precipitado marrón (producto **6**), 0,107 g el cual se caracterizó por IR. IR (ATR): ν 3233 (NH), ν 1651 y 1628 (C=C), δ 1581 (NH), 1316 (Co-NH), 422 (Co-N).

Pasados siete días, el sólido se descompuso mientras que la disolución cambió a un color negro. Esta disolución fue llevada al rotavapor para evaporar el disolvente, obteniéndose un residuo sólido de color marrón oscuro (producto **7**) que se estudió por IR. IR (ATR): ν 3450 y 3328 (NH_2), ν 3044 (NH), ν 1606 y 1590 (C=C), δ 1570 (NH).

Ese producto **7** se disolvió en 10 μL de diclorometano en un tubo de ensayo, y posteriormente se adicionaron 20 μL de hexano con el fin de obtener cristales que fueran adecuados para estudios de difracción con rayos-X. A los cuatro días el tubo de ensayo presentaba un precipitado negro aceitoso y una disolución negra la cual se extrajo y se trasvasó a un vial tapado con parafilm con unos agujeros para su evaporación lenta. Al cabo de 20 días se había evaporado completamente y no se observó nada.

4.3. Reacción del $\text{Co}(\text{py}_4)\text{Cl}_2$ con $\text{CsSB}_9\text{H}_{12}$

En un tubo Schlenk a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón se disolvieron 0,02 g de $\text{CsSB}_9\text{H}_{12}$ (0,073 mmol) en 20 mL de etanol, y sobre esta disolución de color ligeramente rosado se añadieron 0,032 g (0,073 mmol) de $\text{Co}(\text{py}_4)\text{Cl}_2$, donde la disolución cambió a un color azul intenso. Al cabo de una semana la disolución cambió a un tono más oscuro, se filtró en dos tubos Schlenk con una cánula y se obtuvo un sólido verde muy oscuro (producto **9**) y un filtrado de color verde oscuro, el cual se evaporó mediante rotavapor dando un sólido azul oscuro (producto **10**). El producto **9** se estudió por IR. IR (ATR): ν 2513 (B-H).

Parte del producto **10** se disolvió en 10 μL de diclorometano en un tubo RMN y se estudió.

^1H RMN (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 19,83 (extremadamente ancho, 380 Hz anchura a media banda), 10,79 (s), 7,43 (s), 5,88 (t), 3,61 (d), 2,38 (d), 0,97 (t), -0,75 (dd), -3,20 (s).

^{11}B RMN (160 MHz, CD_2Cl_2): δ 4,01 (d, $J = 124,4$ Hz), -9,19 (d, $J = 145,4$ Hz), -12,21 (d, $J = 166,1$ Hz), -34,09 (d, $J = 133,9$ Hz), -36,71 (d, $J = 136,9$ Hz).

Posteriormente, sobre la disolución en diclorometano deuterado de producto **10**, en el tubo de RMN, se añadieron 20 μL de hexano para intentar obtener cristales.

Tras siete días, en el tubo RMN se formó una disolución de color verde claro y un precipitado, que la lupa presentaba un aspecto aceitoso negro. El sobrenadante del tubo, disolución verde claro, fue trasvasada a un tubo Schlenk; el disolvente se evaporó obteniéndose un sólido azul claro (producto **11**). Ese sólido fue estudiado por RMN en disolución con 10 μL de diclorometano deuterado.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 18,87 (s), 12,99 (s), 9,35 (d), 8,68 (d), 8,09 – 7,48 (m), 7,19 (s), 6,74 (s), 5,31 (s), 3,88 (s), 3,22 – 2,35 (m), 1,65 – 0,86 (m), -1,74 (d), -3,05 (s).

^{11}B RMN (128 MHz, CD_2Cl_2) δ 6,75 (d, $J = 303,1$ Hz), -5,58 (d, $J = 159,0$ Hz), -9,95 (d, $J = 327,6$ Hz), -30,42 (d, $J = 315,7$ Hz), -36,36 (d, $J = 316,5$ Hz).

Por otra parte, el sólido aceitoso negro (producto **12**) fue disuelto en un tubo RMN con 10 μL de diclorometano deuterado y posteriormente estudiado por RMN.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 18,87 (s), 12,99 (s), 9,35 (d), 8,68 (d), 8,09 – 7,48 (m), 7,19 (s), 6,74 (s), 5,31 (s), 3,88 (s), 3,22 – 2,35 (m), 1,65 – 0,86 (m), -1,74 (d), -3,05 (s).

^{11}B RMN (128 MHz, CDCl_3) δ 5,55 (d, $J = 131,6$ Hz), -6,46 (d, $J = 151,1$ Hz), -9,47 (d, $J = 167,0$ Hz), -11,73 – -15,83 (m), -29,44 (d, $J = 133,7$ Hz), -32,04 (d, $J = 133,4$ Hz), -35,24 (d, $J = 138,2$ Hz).

A ambos tubos RMN, tanto del producto **11** como del **12**, se les añadió 20 μL de hexano y fueron introducidos en el frigorífico para favorecer la producción de cristales.

4.4. Pruebas Catalíticas

Todas las pruebas catalíticas se realizaron bajo argón en baño de aceite a 80 °C. Se empleó el sistema *Man on the Moon X102* con su instrumentación complementaria, la cual disponía de: un matraz de fondo redondo de 25 mL, un sensor para la detección de la variación de presión y 1 llave de 2 pasos para dirigir la información de la presión al ordenador y así poder obtener los datos de las reacciones.



Figura 10 Instrumentación utilizada para la medida de las pruebas de catálisis.

La reactividad del ácido fórmico se realizó en presencia de diversos complejos de cobalto, algunos de ellos preparados con la 8-aminoquinolina y con el tiaborano poliédrico, productos preparados y estudiados como se indica en las secciones anteriores. También se estudiaron complejos conocidos como los complejos de cobalto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)][\text{NO}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ y $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$; y los rodatiaboranos $[(\text{PPh}_3)_2\text{RhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$ y $[(\text{PPh}_3)\text{CORhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$.

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)][\text{NO}_2]$

Se mezclaron 0,044 g (5%, 0,65 mmol) de formiato sódico en el embudo junto a 1 mL de DMF usada como disolvente y junto a 500 μL (13 mmol) de ácido fórmico en un baño de hielo puesto que la reacción es exotérmica con agitación magnética. La disolución adquirió un color morado.

Una vez enfriada, se introdujo en un baño de aceite a 80 °C y se introdujo mediante una jeringa 0,03 g (1%, 0,13 mmol) de compuesto disueltos en 20 µL de DMF. Se observó que no se disolvía bien, por lo que se añadieron 20 µL de agua. Al inyectar el compuesto se empieza a medir el cambio de presión, puesto que si cataliza debería producir H₂ y conseguir un aumento constante de la presión. Tras adicionar el compuesto la disolución cambió de incolora a morada. Los resultados fueron negativos, no hubo catálisis.

2. [Co(NH₃)₅(NO₂)]Cl₂

- Se mezclaron 0,044 g (5%, 0,65 mmol) de formiato sódico en el embudo junto a 500 µL (13 mmol) de ácido fórmico en un baño de hielo puesto que la reacción es exotérmica con agitación magnética. Una vez enfriada, se introdujo en un baño de aceite a 80 °C y se introdujo mediante una jeringa 0,017 g (0,5%, 0,065 mmol) del compuesto disueltos en 20 µL de ácido fórmico. La disolución adquirió un color naranja-amarillo. Al inyectar el catalizador se empieza a medir el cambio de presión, puesto que si cataliza debería producir H₂ y conseguir un aumento constante de la presión. No se produjo la catálisis.
- Se mezclaron 0,044 g (5%, 0,65 mmol) de formiato sódico en el embudo junto a 1 mL de agua usada como disolvente y junto a 0,017 g (0,5%, 0,065 mmol) de la sal de cobalto. A continuación se adicionaron 500 µL (13 mmol) de ácido fórmico directamente con el baño de aceite a 80 °C con agitación magnética y se comenzó a medir la presión. La disolución adquirió un color amarillento intenso. Los resultados fueron negativos.

3. Producto 4

Se mezclaron 0,044 g (5%, 0,65 mmol) de formiato sódico en el embudo de reacción junto a 1 mL de agua usada como disolvente y 0,004 g de producto **4**. Posteriormente se adicionaron 500 µL (13 mmol) de ácido fórmico y, tras reaccionar, se introdujo en el baño de aceite a 80 °C con agitación magnética y se comenzó a medir la presión. La disolución adquirió un color amarillento nada más añadir el ácido. No se observó un aumento de la presión.

4. Producto 5

Se mezclaron 0,044 g (5%, 0,65 mmol) de formiato sódico en el embudo de reacción con 0,004 g de producto **5** disueltos en 1 mL de agua. A continuación se adicionaron 500 µL (13 mmol) de ácido fórmico, se introdujo en el baño de aceite a 80 °C con agitación magnética y se empezó a medir la presión. La disolución cambió de negro a amarillo oscuro al añadir el ácido. No se produjo aumento de presión.

5. $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$

Se mezclaron 0,044 g (5%, 0,65 mmol) de formiato sódico en el embudo junto a 1 mL de agua usada como disolvente y con 0,009 g del compuesto. Después se adicionaron 500 μL (13 mmol) de ácido fórmico y se llevó a un baño de aceite a 80 °C con agitación magnética y se comenzó a medir la presión. La sal de cobalto cambió de rosa a azul al introducirlo en el embudo, pero tornó rosa al añadirle agua. Finalmente, la disolución se volvió incolora al calentarla. Los resultados fueron negativos, no hubo catálisis.

6. $[(\text{PPh}_3)_2\text{RhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$

Se mezclaron 0,044 g (5%, 0,65 mmol) de formiato sódico en el embudo junto a 500 μL (13 mmol) de ácido fórmico en un baño de hielo puesto que la reacción es exotérmica con agitación magnética.

Una vez enfriada, se introdujo en un baño de aceite a 80 °C y se introdujo mediante una jeringa 0,002 g (0,00002 mmol) de producto disueltos en 20 μL de ácido fórmico. La disolución adquirió un color naranja. Al inyectar el catalizador se empezó a medir el cambio de presión, puesto que si cataliza debería producir H_2 y conseguir un aumento constante de la presión. No se observó un aumento de la presión.

7. $[(\text{PPh}_3)\text{CORhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$

Se mezclaron 0,044 g (5%, 0,65 mmol) de formiato sódico en el embudo con 0,016 g de compuesto sin disolvente. A continuación se adicionaron 500 μL (13 mmol) de ácido fórmico, se llevó a un baño de aceite a 80 °C con agitación magnética y se empezó a medir la presión. No se observó un aumento de la presión, por lo que se introdujeron 3 μL de ácido triflico para esperar un aumento de la presión, lo cual no ocurrió.

5. Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la reacción de la sal de cobalto(II), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, con el ligando 8-aminoquinolina, utilizando los ratios sal ligando 1:1, 1:2 y 1:3.

Los productos obtenidos fueron estudiados por diferentes técnicas espectroscópicas tales como IR, RMN y masas, pudiendo finalmente proponer la formación de dos compuestos similares, en los que dos ligandos 8-aminoquinolina están unidos al centro metálico en forma quelato. Su geometría al ser Co(II) suponemos que es tetraédrica, siendo el nitrato el contra ion.

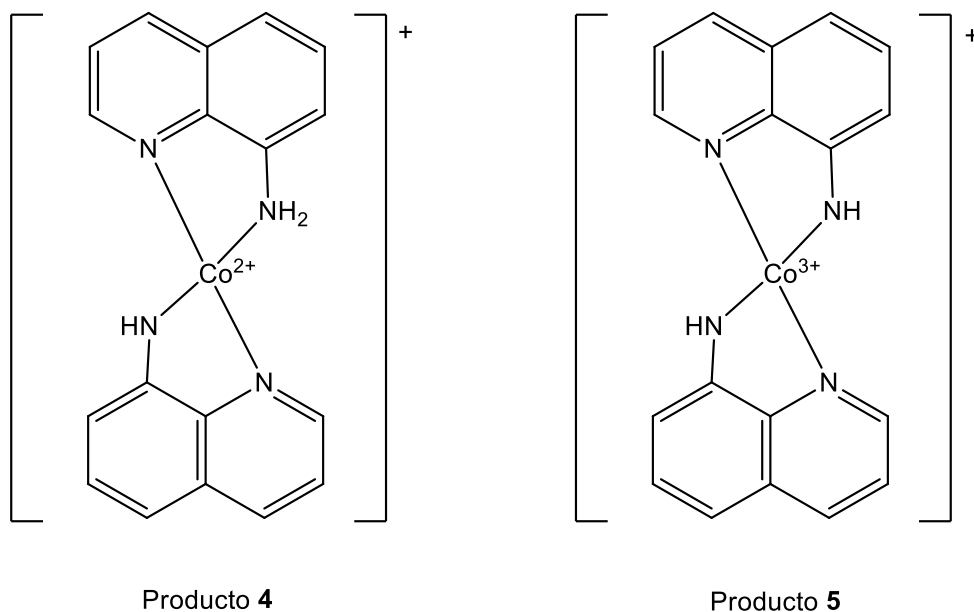


Figura 11 Complejos de coordinación propuestos para los productos **4** y **5**.

Se estudió su capacidad de deshidrogenación de ácido fórmico mediante el sistema *Man on the Moon X102*, obteniendo como resultado la no actividad catalítica de ambos productos.

En la reacción entre el complejo $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$ y la sal $\text{CsSB}_9\text{H}_{12}$ se ha podido aislar un producto, **10**, que, mediante espectroscopía de RMN de ^{11}B y ^1H se ha caracterizado como la sal híbrida $[\text{Co}(\text{py})_4][\text{SB}_9\text{H}_{12}]_2$.

Se puede concluir que los productos de Co(II), **4** y **5**, aislados por primera vez en este trabajo; y los complejos ya conocidos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)][\text{NO}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$, $[(\text{PPh}_3)_2\text{RhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$ y $[(\text{PPh}_3)\text{CORhSB}_9\text{H}_8(\text{py})]$, que han estado disponibles en los laboratorios de investigación donde se ha realizado este trabajo, no catalizan la deshidrogenación del ácido fórmico, en las condiciones estudiadas. Para el futuro, el uso de nuevos catalizadores de cobalto con estados de oxidación diferentes puede abrir nuevos mecanismos que hagan posible la catálisis.

6. Bibliografía

- [1] S. Shee, K. Ganguli, K. Jana, S. Kundu, Cobalt Complex Catalyzed Atom-Economical Synthesis of Quinoxaline, Quinoline and 2-Alkylamminoquinoline Derivates, *Chem Commun*, **2018**, 54, 6883-6886.
- [2] W. Leitner, Carbon Dioxide as a Raw Material: The Synthes of Formic Acid and Its Derivates from CO₂, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2207-2221.
- [3] A. Iturmendi, M. Iglesias, J. Munarriz, V. Polo, V. Passarelli, J. Perez-Torrente, L. Oro, A highly efficient Ir-catalyst for the solventless dehydrogenation of formic acid: the key role of an N-heterocyclic olefin, *Green Chem*, **2018**, 20, 4875-4879.
- [4] J. A. Celaje, Z. Lu, E. Kedzie, N. Terrile, J. Lo, T. Williams, A profilic catalys for dehydrogenation of formic acid, *Nature Communications*, **2014**, 7, 1231-1236.
- [5] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gartner, R. Jackstell, H. Junge, P. Dyson, M. Beller, Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using an Iron Catalyst, *Science*, **2011**, 33, 1733-1736.
- [6] S. Burgess, K. Grubel, E. Wiedner, J. Linehan, Hydrogenation of CO₂ at Room Temperature and Low Pressure with a Cobalt Tetrphosphine Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 56, 8580–8589.
- [7] W. Liu, B. Sahoo, K. Junge, M. Beller, Cobalt Complexes as en Emerging Class of Catalysts for Homogeneous Hydrogenations, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, 1858-1869.
- [8] J. Tsai, K. Nicholas, Rhodium-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5117-5124.
- [9] K. Nakamoto, Infreared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fourth Edition, *Jonh Wiley & Sons*, New York, **1986**.
- [10] D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, *Edward Arnold Ltd*, London, **1967**.

7. Anexos

7.1. Espectros de la reacción de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ con 8-aminoquinolina

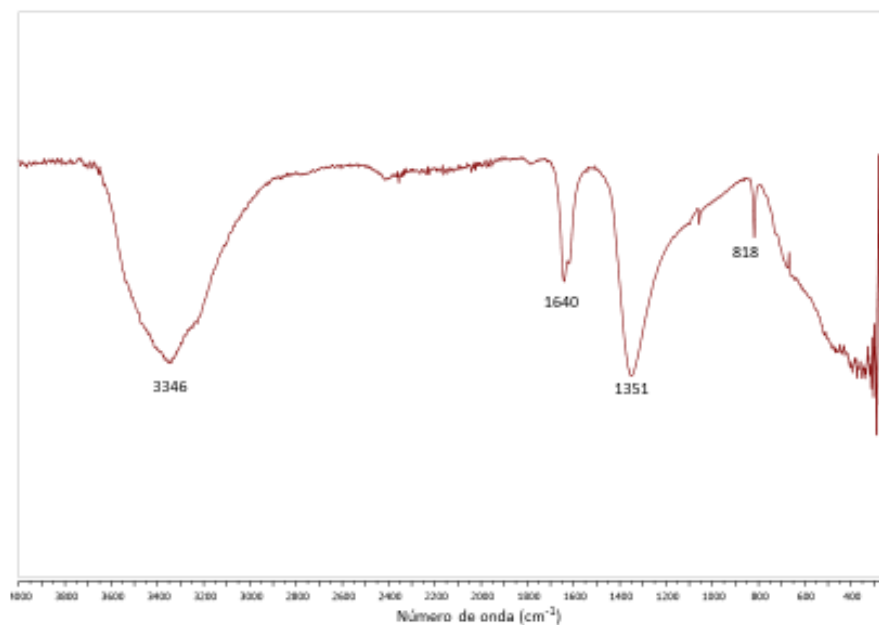


Figura 12 Espectro IR del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$.

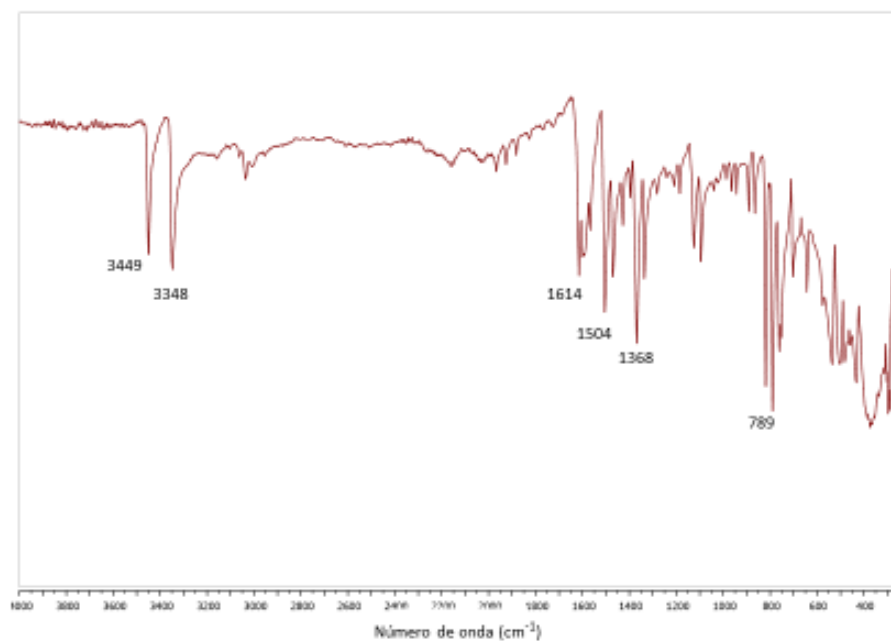


Figura 13 Espectro IR de la 8-aminoquinolina.

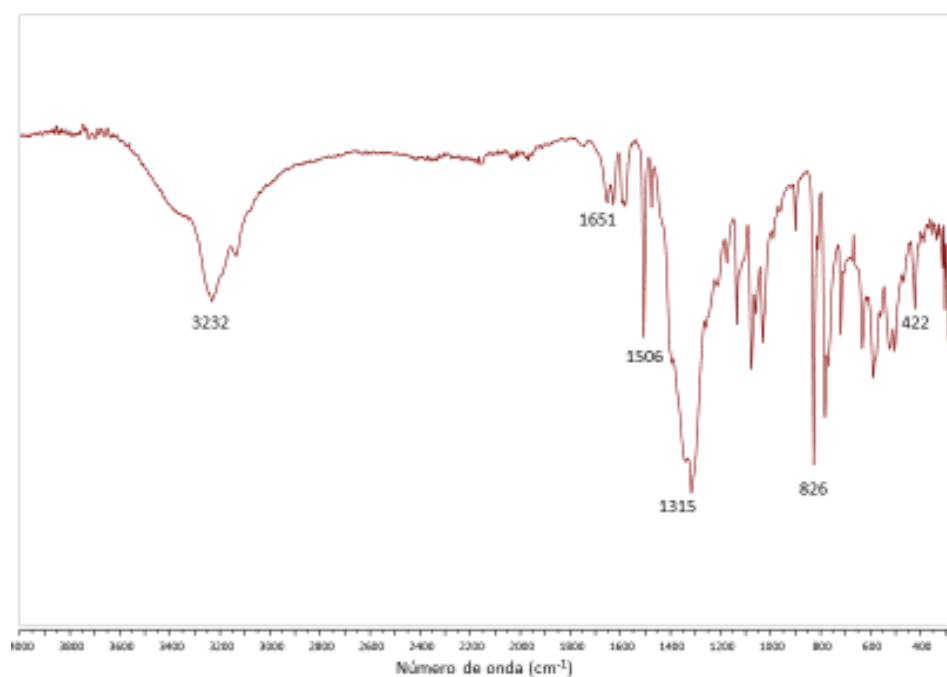


Figura 14 Espectro IR del producto 1.

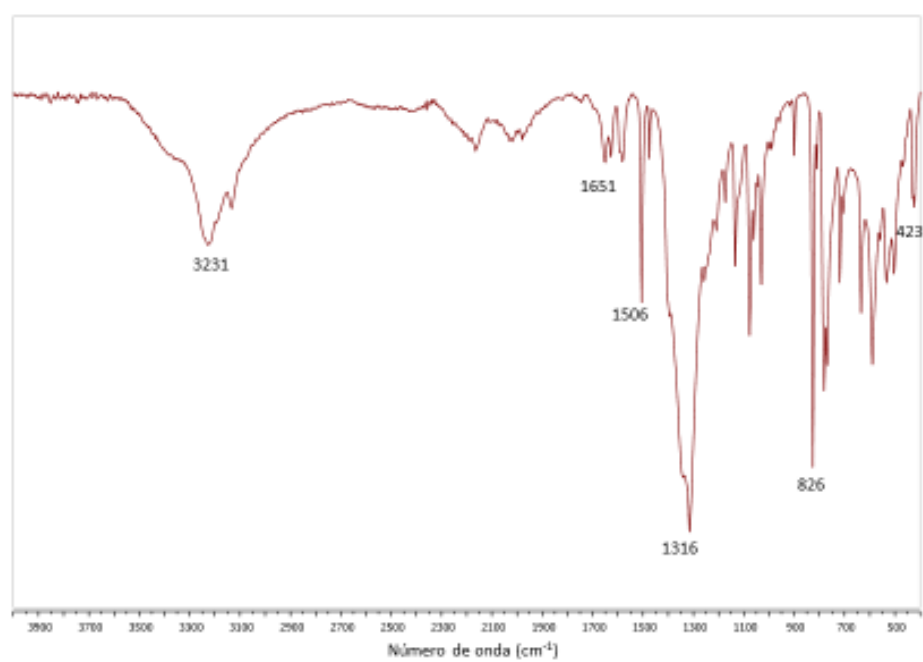


Figura 15 Espectro IR del producto 2.

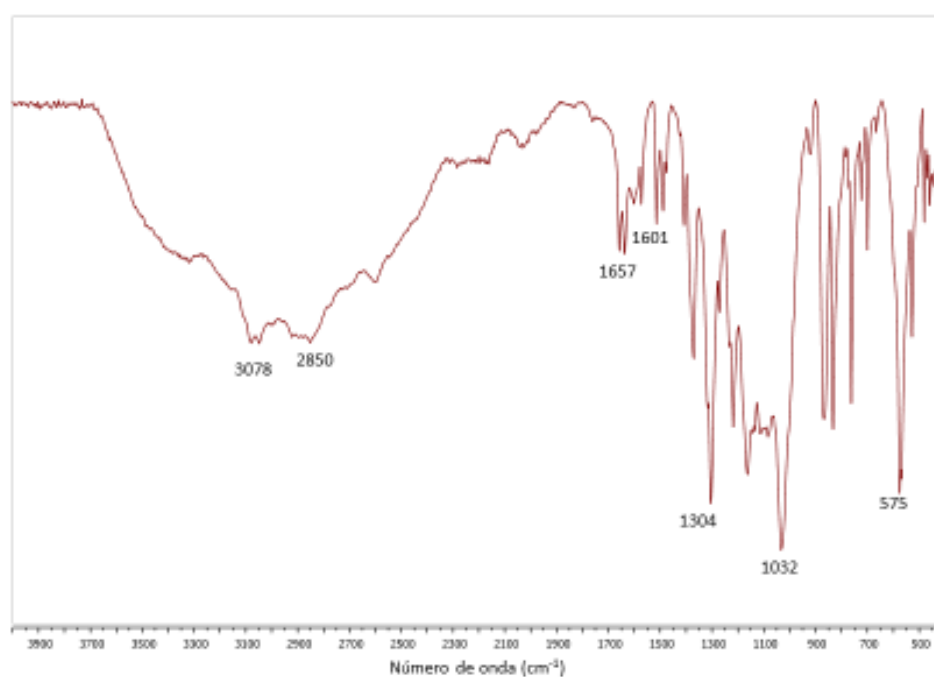


Figura 16 Espectro IR del producto 3.

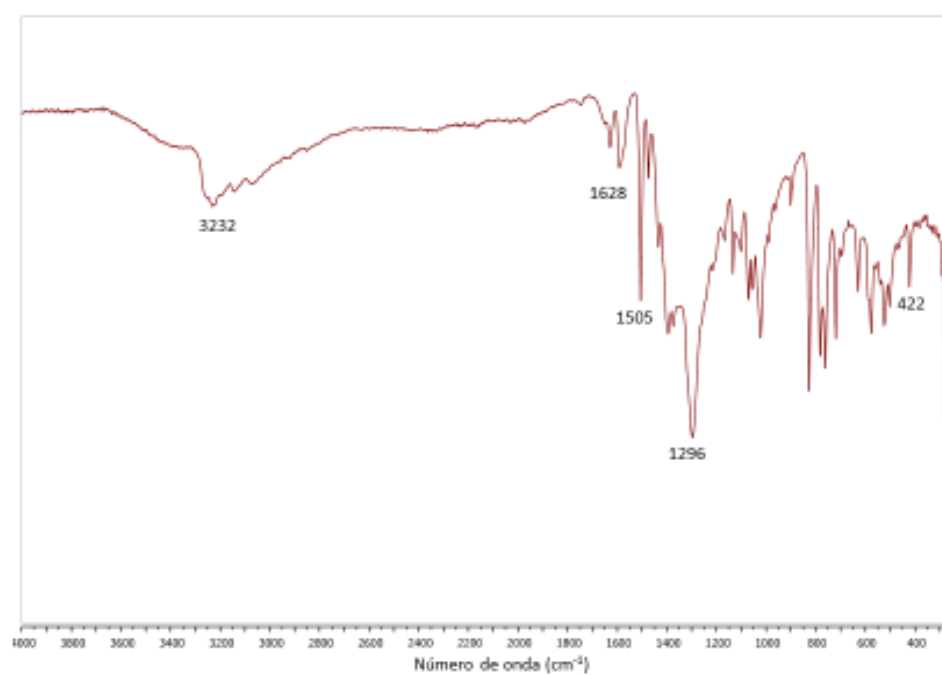


Figura 17 Espectro IR del producto 4.

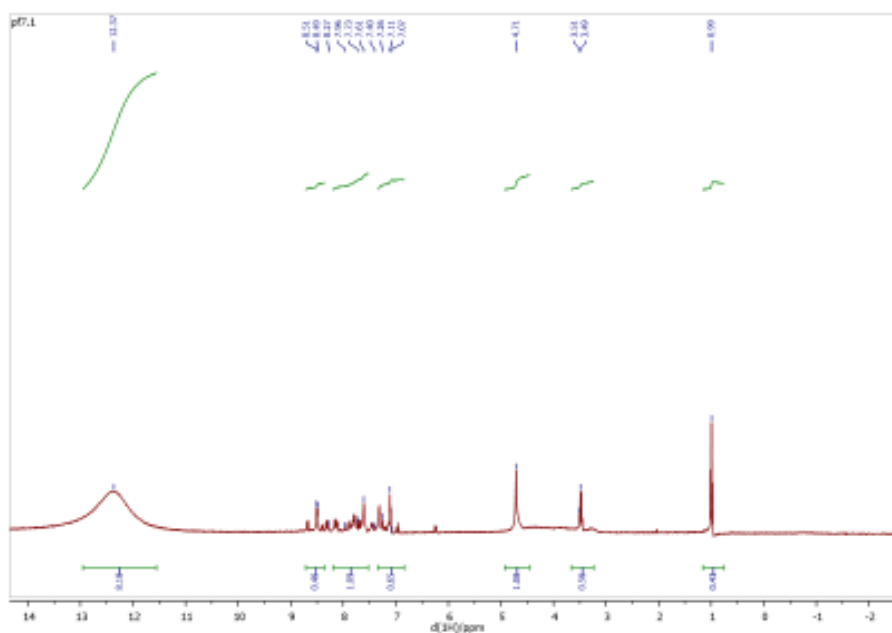


Figura 18 Espectro de RMN de ^1H en D_2O a 25 °C del producto **4**.

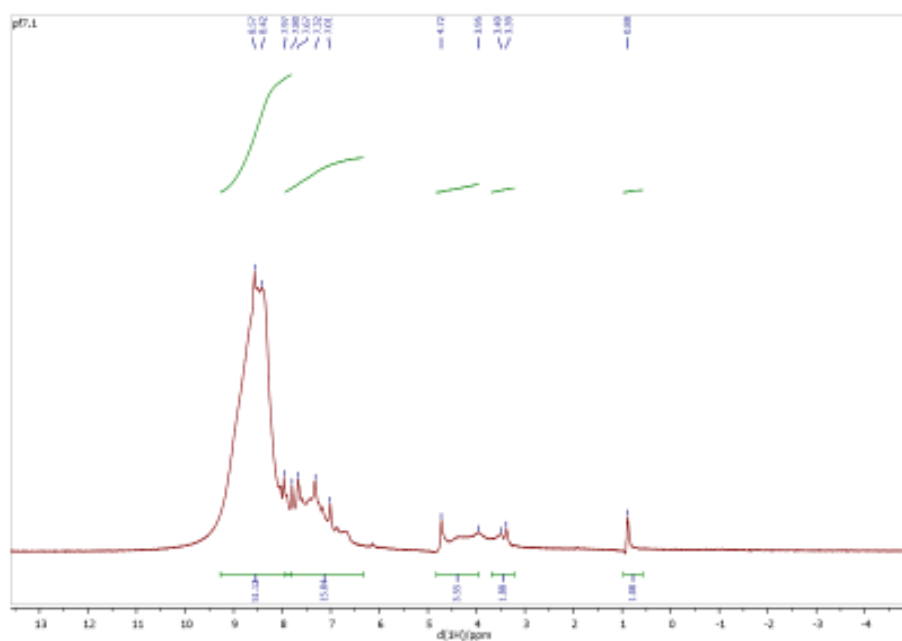


Figura 19 Espectro de RMN de ^1H en D_2O a 25 °C del producto **4** tras adicionarle unas gotas de ácido fórmico.

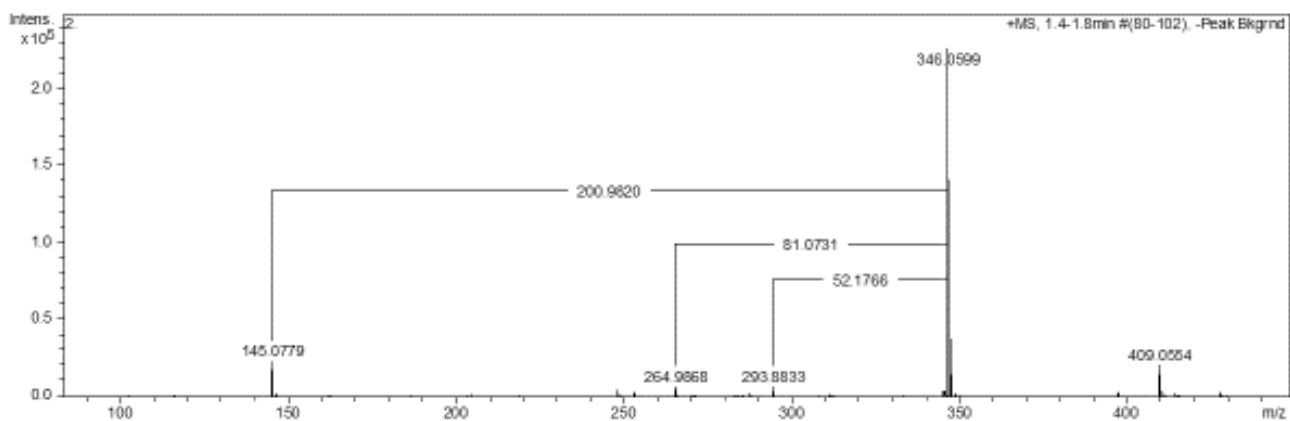


Figura 20 Espectro de masas del producto 4.

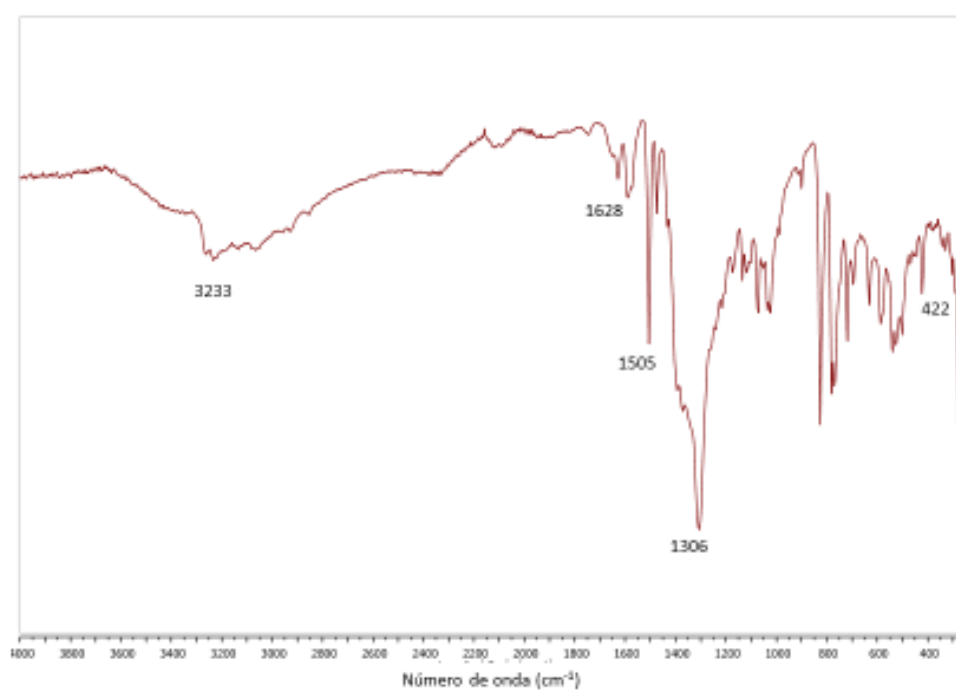


Figura 21 Espectro IR del producto 5.

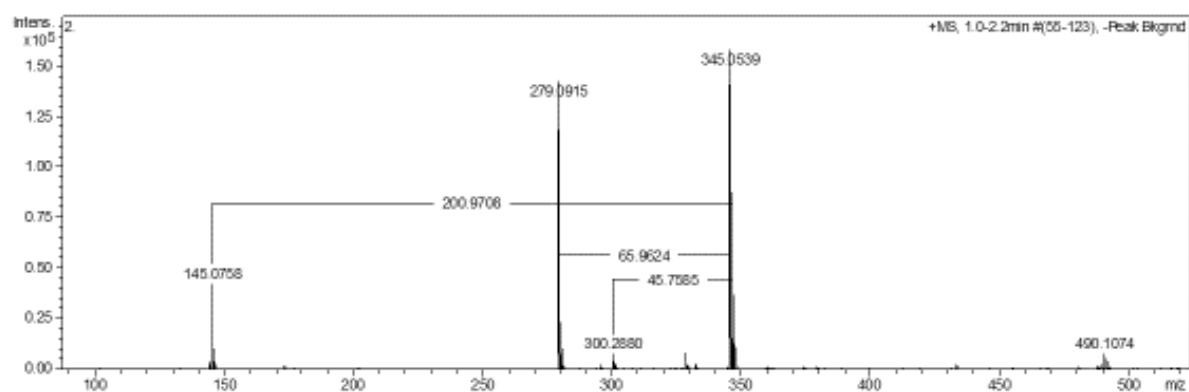


Figura 22 Espectro de masas del producto 5.

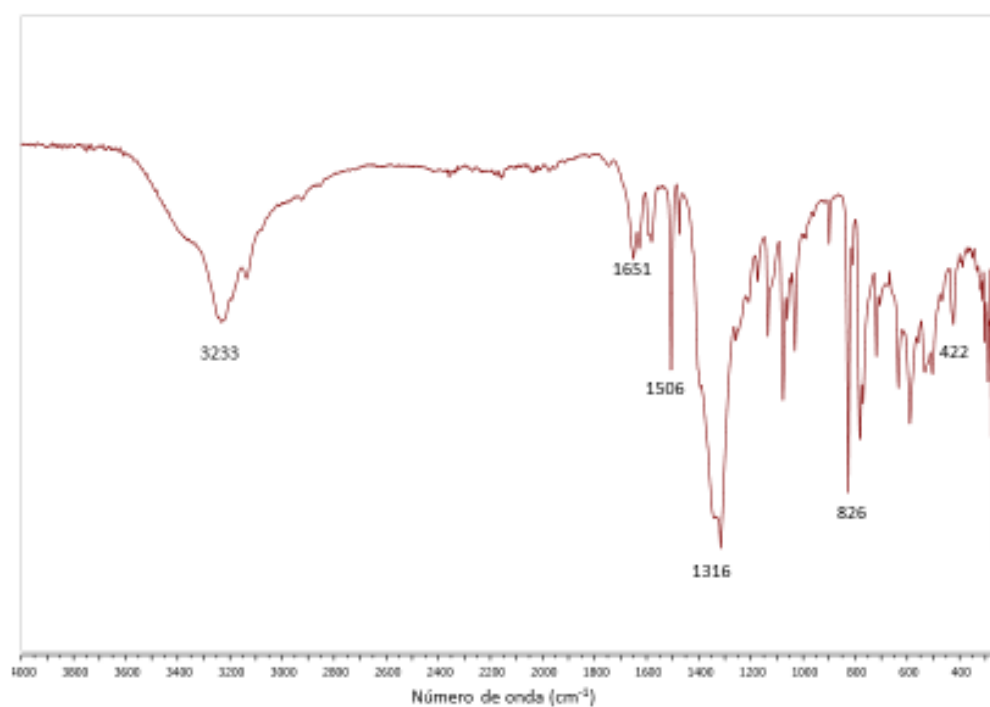


Figura 23 Espectro IR del producto 6.

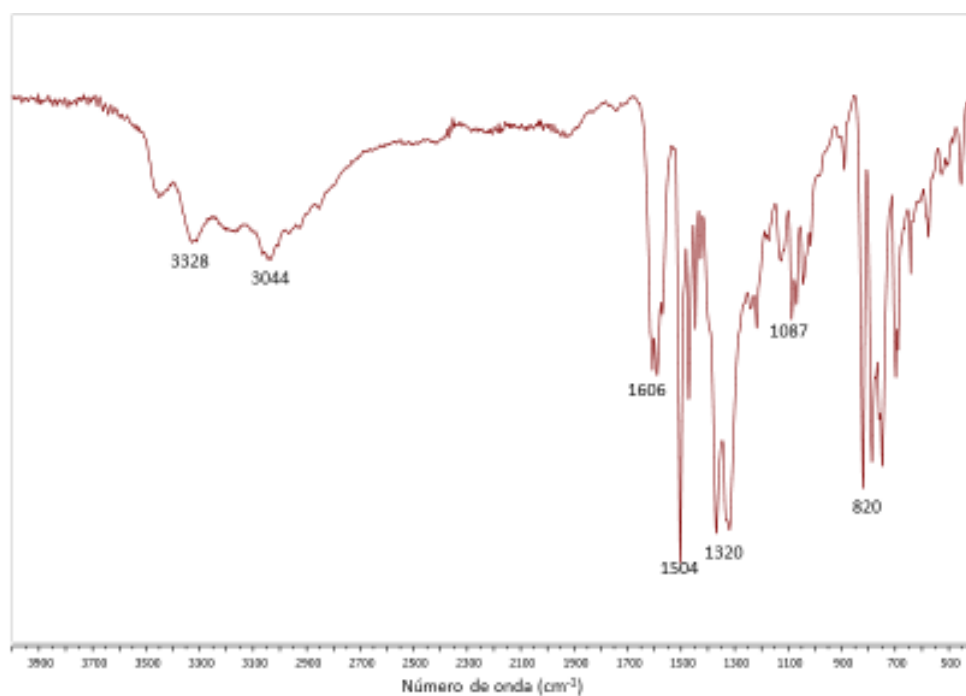


Figura 24 Espectro IR del producto 7.

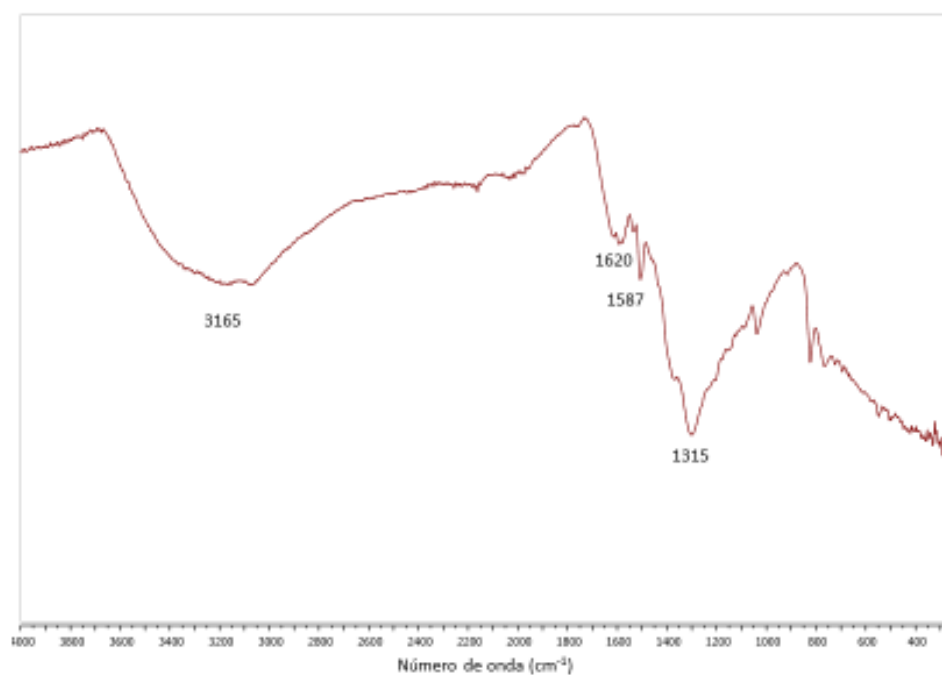


Figura 25 Espectro IR del producto 8.

7.2. Espectros de la reacción del $\text{Co}(\text{py}_4)\text{Cl}_2$ con $\text{CsSB}_9\text{H}_{12}$

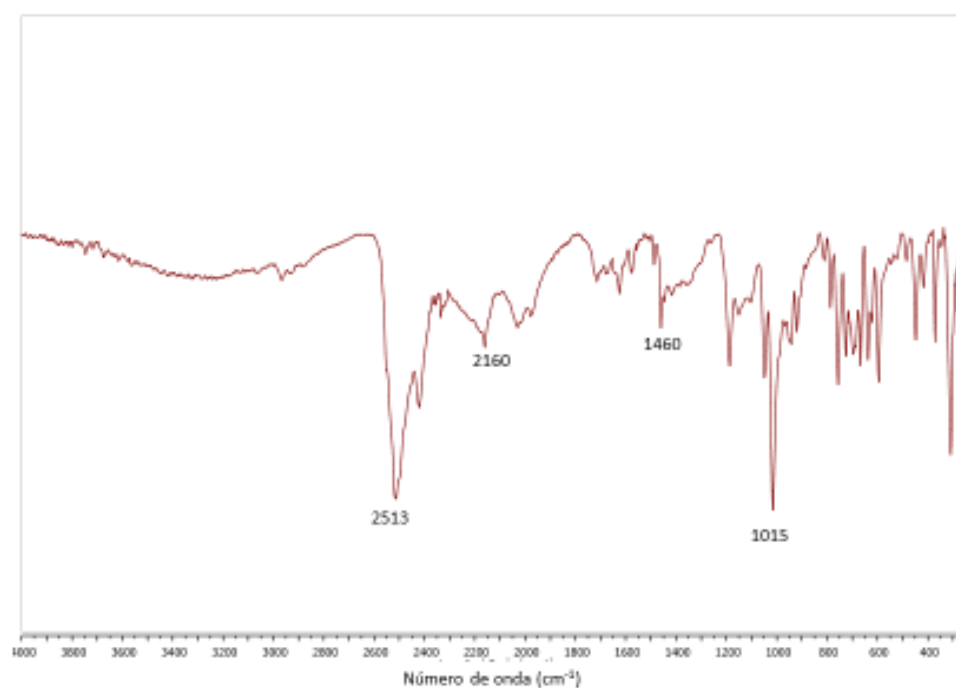


Figura 26 Espectro IR del producto 9.

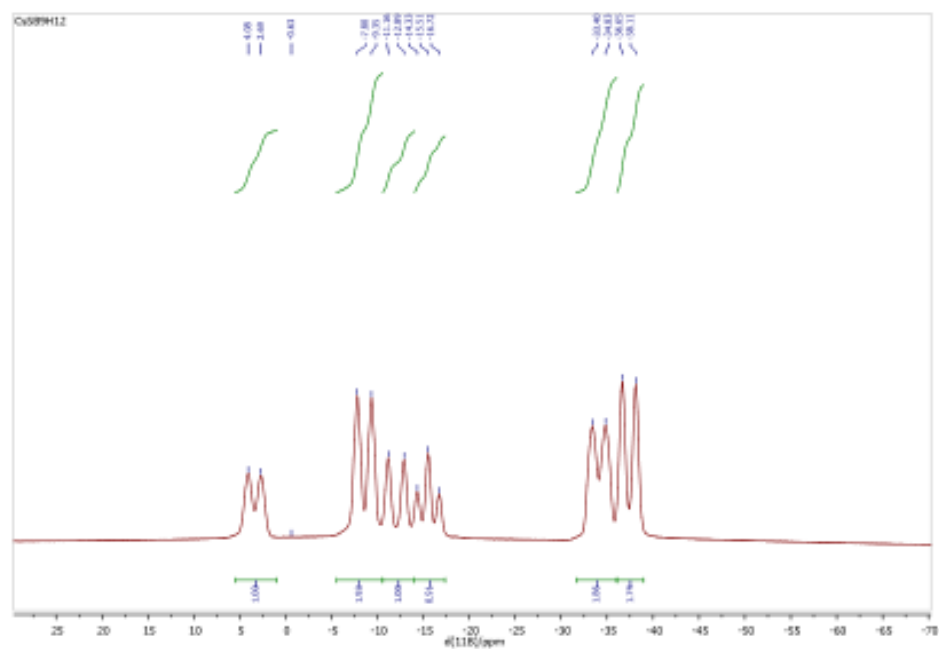


Figura 27 Espectro de RMN de ^{11}B en CD_2Cl_2 a 25 °C del $\text{CsSB}_9\text{H}_{12}$.

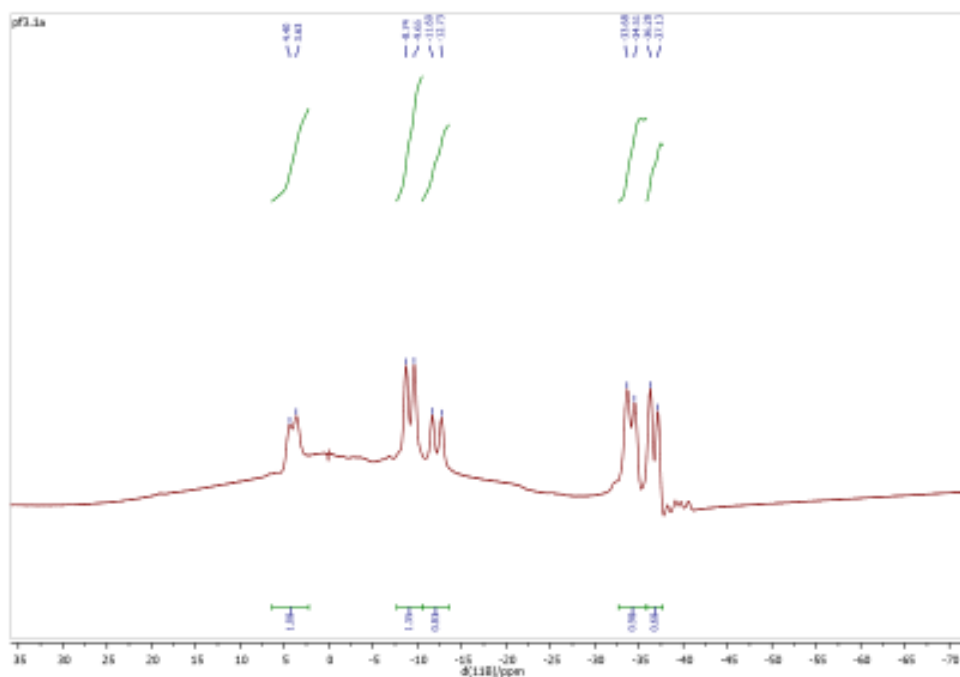


Figura 28 Espectro de RMN de ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ a acoplado al ^1H en CD_2Cl_2 a 25 °C del producto **10**.

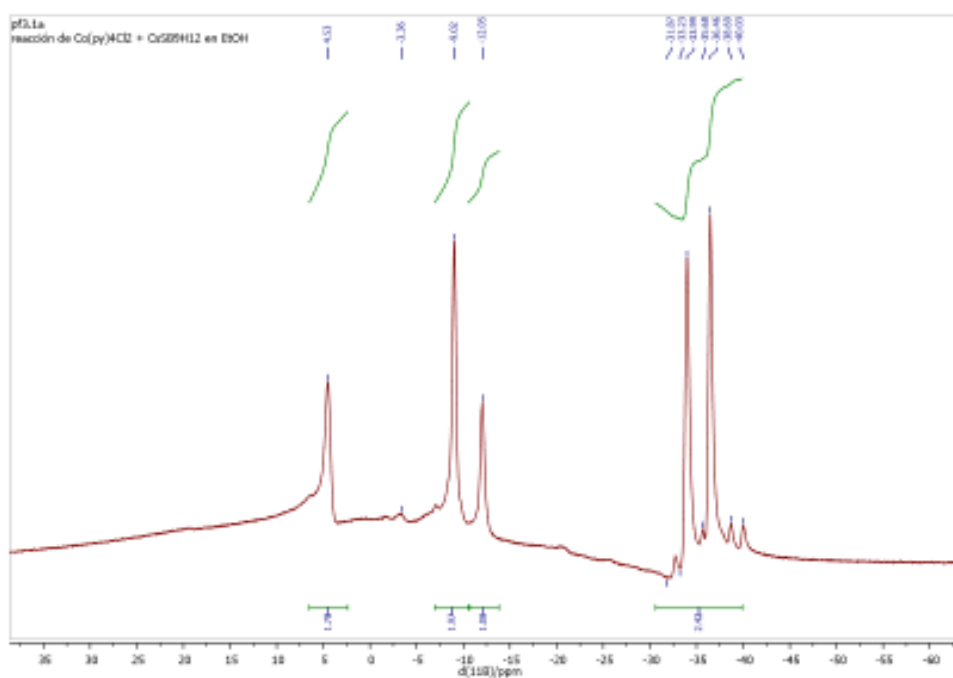


Figura 29 Espectro de RMN de ^{11}B desacoplado al ^1H en CD_2Cl_2 a 25 °C del producto **10**.

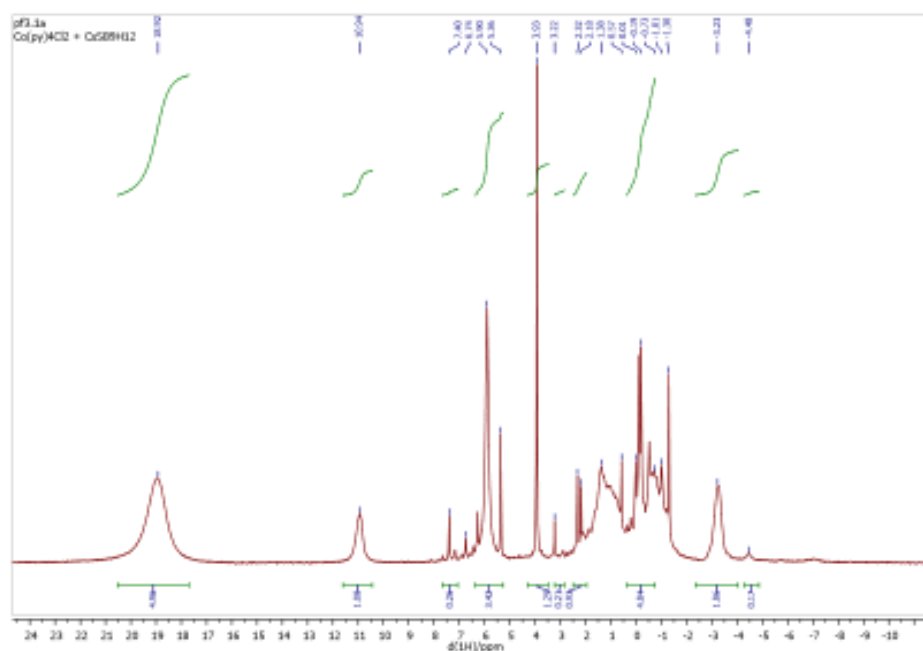


Figura 30 Espectro de RMN de espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ a acoplado al ^{11}B en CD_2Cl_2 a 25 °C del producto **10**.

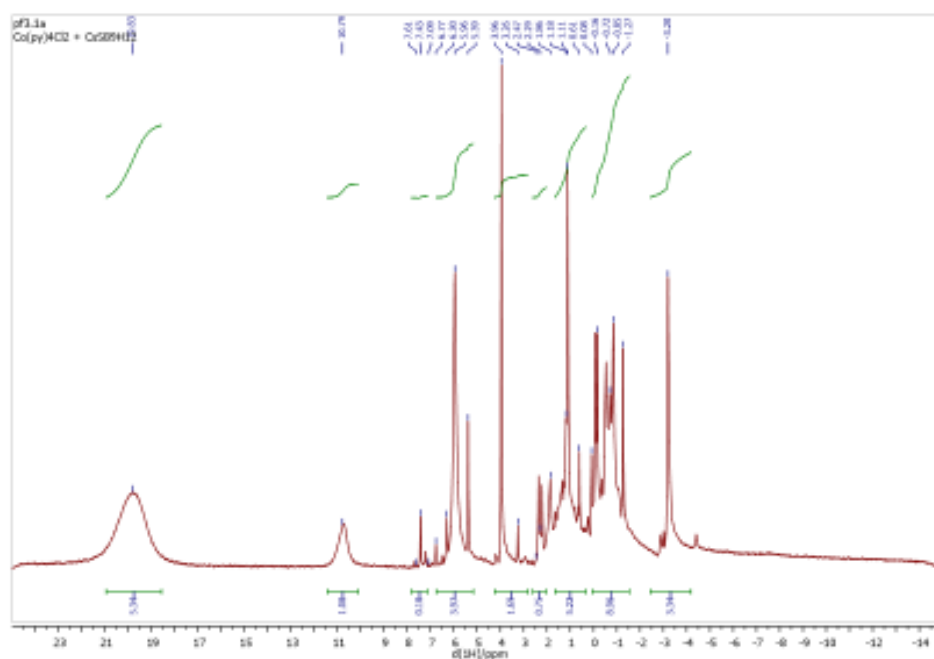


Figura 31 Espectro de RMN de espectro de ^1H desacoplado al ^{11}B en CD_2Cl_2 a 25 °C del producto **10**.

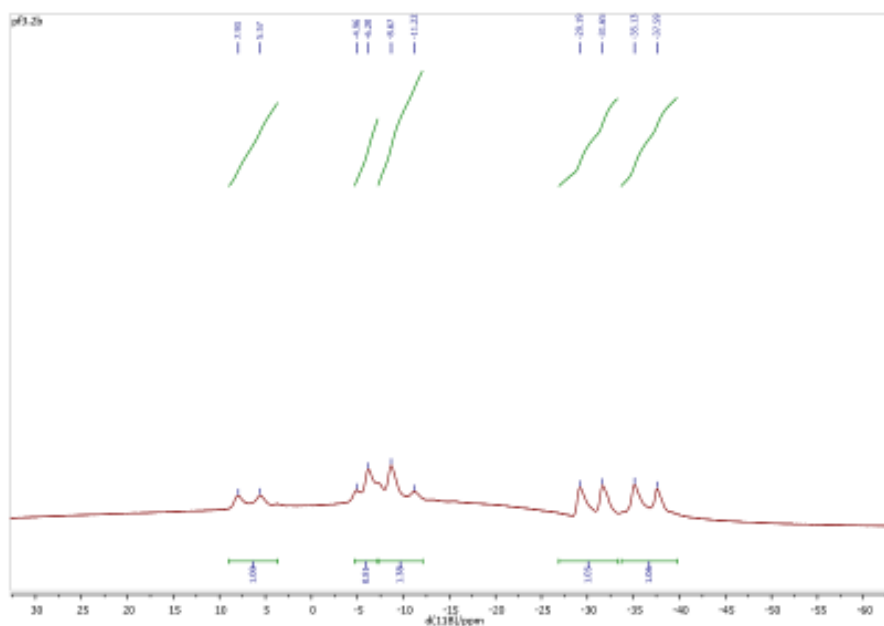


Figura 32 Espectro de RMN de ^{11}B en CDCl_3 a 25 °C del producto **11**.

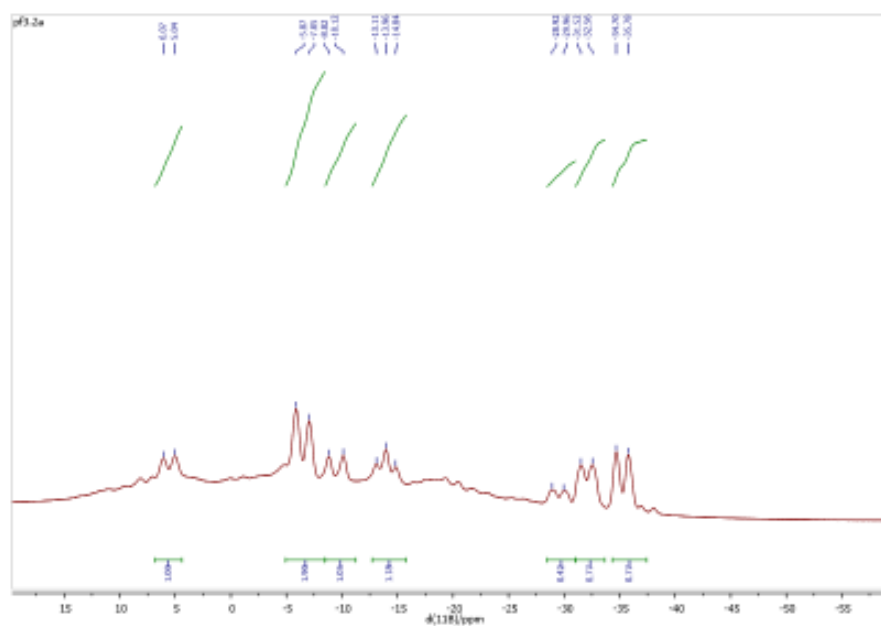


Figura 33 Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ a acoplado al ^1H en CDCl_3 a 25 °C del producto **12**.

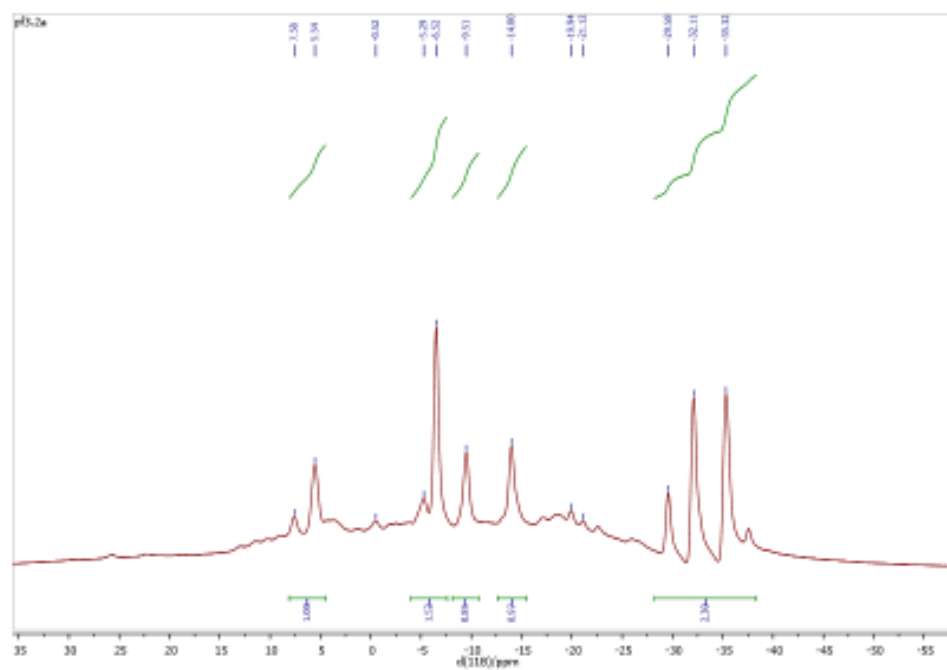


Figura 34 Espectro de RMN de ^{11}B desacoplado al ^1H en CDCl_3 a 25 °C del producto **12**.

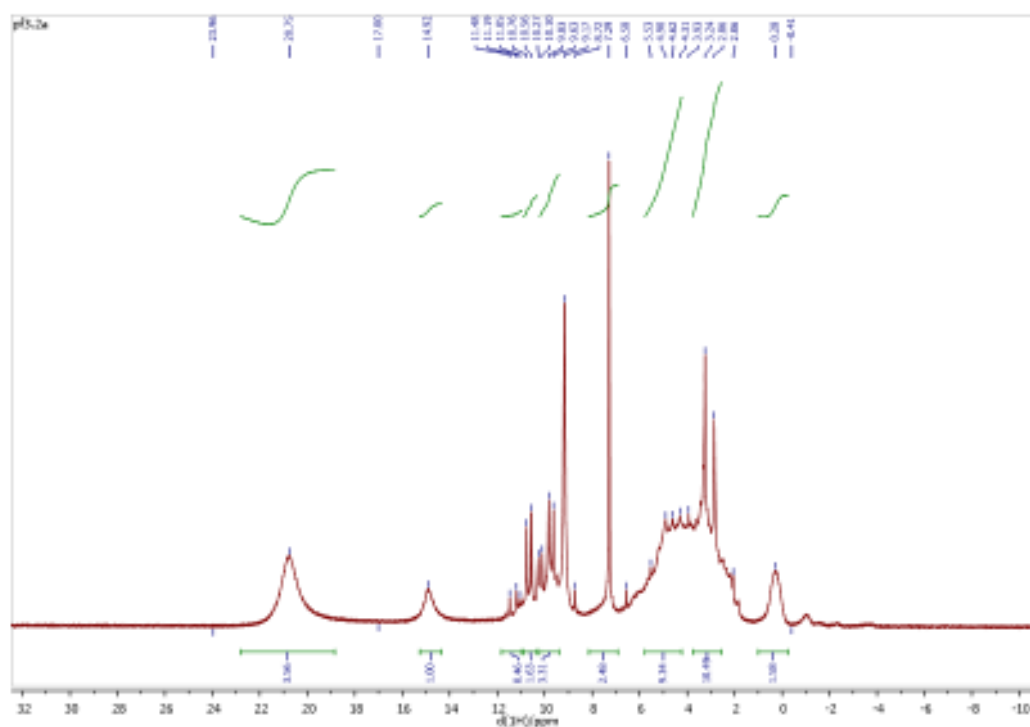


Figura 35 Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a 25 °C del producto **12**.